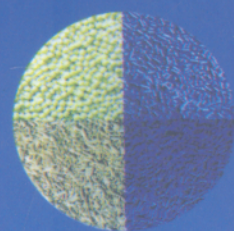




1956 - 2006

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

PGS., TS. MAI XUÂN KỲ



THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC

(NGHIÊN CỨU, TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ)

TẬP 2



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

PGS., TS. MAI XUÂN KỲ

THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC

(Nghiên cứu, tính toán và thiết kế)

TẬP 2



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

MỤC LỤC

Lời nói đầu	7
Chương 4.	
Phân bố thời gian lưu và ảnh hưởng của khuấy trộn trong các thiết bị phản ứng làm việc liên tục	9
I. Hàm phân bố tổng và phổ phân bố thời gian lưu	9
1.1. Định nghĩa 1	9
1.2. Định nghĩa 2	10
1.3. Định nghĩa 3	10
II. Xác định đường cong phân bố tổng thời gian lưu và phổ thời gian lưu bằng thực nghiệm	11
2.1. Tín hiệu vào là hàm bậc thang	12
2.2. Tín hiệu vào là hàm Dirak	12
III. Các đặc trưng thời gian lưu trong các thiết bị phản ứng làm việc liên tục	14
3.1. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục	14
3.2. Đặc trưng thời gian lưu trong một dãy nối tiếp các thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục	15
3.3. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống chảy dòng:	17
IV. Đặc trưng thời gian lưu của các thiết bị thực:	19
4.1. Đặc trưng thời gian lưu ở các thiết bị thực, kiểu khuấy hoạt động liên tục:	19
4.2. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống thực	20
4.2.1. Mô hình phân tán:	20
4.2.2. Hệ số khuấy trộn dọc trục trong thiết bị kiểu ống	24
4.2.3. Mô hình dãy hộp:	26
V. Độ chuyển hoá trong các thiết bị phản ứng thực	27
5.1. Hình thức khuấy trộn trong thiết bị phản ứng	27
5.2. Tính toán độ chuyển hoá khi biết thời gian lưu và mức độ khuấy trộn vĩ mô	29
5.3. Tính toán độ chuyển hoá theo mô hình phân tán	33
Chương 5.	
Cơ sở tính toán các quá trình và thiết bị phản ứng cho các hệ dị thể	37
I. Động học các quá trình hoá học dị thể (macro kinetic)	37
1.1. Khái niệm chung:	37
1.2. Vận tốc hiệu dụng của phản ứng hoá học:	39
1.3. Các phản ứng dị thể trên bề mặt tiếp xúc giữa vật thể rắn và dòng liên tục:	42
1.3.1. Quá trình vận tải bên ngoài ở các phản ứng dị thể:	42
1.3.2. Ảnh hưởng của vận tải bên ngoài đến nhiệt độ trên bề mặt vật thể rắn	44
1.3.3. Tính toán hệ số cấp khối và hệ số truyền nhiệt:	47
1.3.4. Quá trình vận tải bên trong ở các phản ứng dị thể	49
1.3.4.1. Vận tải chất và phản ứng hóa học trong vật rắn, xốp:	50
1.3.4.2. Vận tải chất, vận tải năng lượng và phản ứng hoá học trong vật rắn xốp:	61

1.3.5. Tác dụng tương hỗ của các quá trình vận tải bên ngoài, vận tải bên trong và phản ứng hoá học:	65
1.3.6. Quá trình khuếch tán trong vật rắn xốp :	71
1.3.6.1. Khuếch tán phân tử trong pha khí	71
1.3.6.2. Khuếch tán phân tử trong pha lỏng:	75
1.3.6.3. Khuếch tán Knudsen	76
1.3.6.4. Khuếch tán trong vùng chuyển tiếp	76
1.3.6.5. Phương pháp xác định hệ số khuếch tán hiệu dụng	77
Chương 6	
Tính toán các thiết bị phản ứng xúc tác dị thể.....	79
I. Vài nét về xúc tác rắn.....	79
II. Động học các quá trình hoá học dị thể (macrokinetic)	80
2.1. Cơ chế Langmuir - Hinshelwood (1921)	81
2.2. Cơ chế Eley và Rideal (1943):	82
2.3. Phương trình động học:	82
2.4. Chọn phương trình động học trong tính toán thiết bị phản ứng xúc tác	83
III. Các loại thiết bị phản ứng cho các quá trình xúc tác dị thể	84
3.1. Thiết bị xúc tác lớp tĩnh:	84
3.1.1. Giới thiệu chung	84
3.1.2. Cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh	88
3.1.2.1. Cân bằng chất cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh:	88
3.1.2.2. Cân bằng nhiệt cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh:	91
3.1.2.3. Tính toán thiết bị xúc tác lớp tĩnh đẳng nhiệt:	92
3.1.2.4. Tính toán thiết bị phản ứng xúc tác lớp tĩnh đoạn nhiệt:	93
3.1.2.5. Tính toán thiết bị xúc tác lớp tĩnh đa nhiệt	97
3.2. Thiết bị với lớp xúc tác tầng sôi:	103
3.2.1. Sự hình thành lớp tầng sôi và trạng thái lớp tầng sôi	103
3.2.2. Các đặc trưng của lớp tầng sôi	105
3.2.3. Mô hình hoá toán học các thiết bị phản ứng có lớp tầng sôi	106
Chương 7.	
Các quá trình và thiết bị phản ứng dị thể giữa chất rắn và một pha liên tục	111
I. Khái niệm chung	111
II. Mô hình “nhân chất rắn có lớp vỏ bọc”	112
2.1. Độ chuyển hoá của phân tử pha rắn là hàm của thời gian, thành phần pha liên tục không đổi	117
III. Tính toán các thiết bị phản ứng để tiến hành phản ứng giữa một pha liên tục và chất rắn	123
3.1. Trường hợp thành phần pha liên tục đồng nhất trong toàn bộ không gian của thiết bị phản ứng	123
3.2. Trường hợp thành phần pha khí khác nhau tại mọi điểm của không gian thiết bị phản ứng	124
a. Với thiết bị có lớp chất rắn tĩnh:	124
b. Với thiết bị có lớp chất rắn chuyển động	126
Chương 8.	
Các quá trình và Thiết bị phản ứng hoá học giữa hai lưu thể.....	131
I. Khái niệm chung	131
II. Sự kết hợp giữa chuyển khối và phản ứng hoá học	133
2.1. Hấp thụ vật lý:	133

2.2. Quá trình hấp thụ kèm theo phản ứng hoá học	138
2.2.1. Trường hợp thứ nhất:	139
2.2.2. Trường hợp thứ 2:	140
2.2.3. Ví dụ: Xử lý khói thải.....	143
III. Các thiết bị phản ứng dùng cho hệ khí – lỏng trong công nghiệp	150
Chương 9:	
Các quá trình và thiết bị phản ứng tổng hợp polymer.....	155
I. Một số đặc điểm của sản xuất polymer trong công nghiệp.....	155
II. Động học các phản ứng polymer hoá.....	157
2.1. Khối lượng mol và độ trùng hợp.....	157
2.2. Trùng hợp gốc:	158
2.2.1. Các phản ứng cơ sở và vận tốc của phản ứng	158
2.2.2. Độ trùng hợp và độ dài mạch động học:.....	159
2.2.3. Phân bố khối lượng phân tử:.....	160
2.2.4. Hiệu ứng gel và hiệu ứng thuỷ tinh	162
2.2.5. Phản ứng đồng trùng hợp.....	162
2.3. Trùng hợp ion	164
2.4. Phản ứng đa tụ và phản ứng trùng ngưng	167
2.5. So sánh ba dạng phản ứng trùng hợp.....	170
III. Ảnh hưởng của cơ chế trùng hợp và loại thiết bị phản ứng lên phân bố khối lượng phân tử.....	170
3.1. Trùng hợp gián đoạn.....	172
3.1.1. Trùng hợp gốc trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn hay trong thiết bị kiểu đẩy lý tưởng.....	172
3.1.2 Polymer hoá sống – living polymerisation trong thiết bị phản ứng gián đoạn.....	174
3.1.3. Đa tụ trong thiết bị phản ứng gián đoạn	174
3.2. Trùng hợp liên tục	174
3.2.1. Trùng hợp gốc trong thiết bị kiểu khuấy, làm việc liên tục.....	175
3.2.2. “Trùng hợp sống” (living polymerisation) liên tục:	175
3.2.3. Trùng ngưng liên tục:	175
IV. Kỹ thuật tiến hành phản ứng polymer hoá	176
4.1. Trùng hợp khối liên tục polystyren.....	176
4.2. Trạng thái động lực của một thiết bị phản ứng trùng hợp (polymer hoá) liên tục	177
4.3. Đồng trùng hợp styren/acrylonitril	181
4.4. Sản xuất liên tục polyetyleneterephthalat.....	183
V. Phương pháp công nghệ trùng hợp dị thể	185
5.1. Trùng hợp dung dịch có phân tách	187
5.2. Trùng hợp huyền phù.....	187
5.3. Trùng hợp nhũ tương	190
Tài liệu tham khảo.....	1923

Nội dung của Tập 1:

Bài mở đầu: Các khái niệm cơ bản về thiết bị, phản ứng hoá học

Chương 1. Quan điểm kinh tế trong tiến hành các quá trình công nghệ hoá học

Chương 2. Cơ sở hoá lý của các quá trình & thiết bị, Phản ứng hoá học

Chương 3. Cấu trúc dòng và tính toán các thiết bị, phản ứng cho các hệ đồng thể

Lời nói đầu

Nội dung của lĩnh vực học thuật “Công nghệ Hoá học” dựa trên những tri thức của hoá lý cơ bản và kỹ thuật công nghệ hoá trong đó “Kỹ thuật tiến hành phản ứng hoá học, hay còn gọi là tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng hoá học” có thể được xem là trọng tâm của lĩnh vực công nghệ hoá học hiện đại.

Trong thực tế đào tạo, sinh viên các ngành Hoá học, nhóm ngành Công nghệ Hoá học, ngành kỹ thuật công nghệ hoá học và kể cả một bộ phận sinh viên ngành kinh tế rất cần được trang bị kiến thức của môn học này. Nó sẽ cung cấp cho sinh viên những kiến thức tổng hợp, trang bị cho họ cả những kiến thức về cơ sở nghiên cứu, thiết kế và cả phương thức tư duy chuyên ngành, qua đó chuẩn bị cho họ những điều kiện cần thiết để có thể làm việc, hoà nhập trong những tập thể khoa học kỹ thuật lớn bao gồm cả các nhà nghiên cứu khoa học tự nhiên, các kỹ sư công nghệ và cả các nhà kinh tế.

Phần lớn sinh viên thuộc các chuyên ngành hoá học và công nghệ hoá học do các trường Đại học đào tạo ra đều làm việc trong các lĩnh vực công nghiệp. Thế nhưng các Trường Đại học lại thường đã đào tạo quá nhiều, quá sâu về những vấn đề lý thuyết cơ bản mà quên đi hoặc coi nhẹ việc trang bị cho sinh viên những kiến thức mang đặc trưng về một “dời sống nghề nghiệp” có tính công nghiệp của họ trong tương lai. Có lẽ đó là một tồn tại trong đào tạo cần phải được nhận thấy kể từ khi khoa học, và đặc biệt là ngành hoá học được hình thành 2 mảng lớn: khoa học cơ bản và khoa học công nghệ.

Giáo trình “Tính toán và thiết kế thiết bị phản ứng trong công nghệ hoá học” là một bộ phận không tách rời của chương trình đào tạo các kỹ sư ngành Máy và Thiết bị Công nghiệp Hoá chất và Dầu khí của Trường Đại học Bách Khoa Hà nội. Giáo trình được hình thành trên cơ sở các bài giảng tại Trường Đại học Bách Khoa Hà nội và tham khảo các tài liệu có tính định hướng trên thế giới.

Giáo trình trình bày các nhóm kiến thức cơ bản về nghiên cứu, tính toán, thiết kế triển khai và kỹ thuật vận hành các hệ thiết bị phản ứng trong công nghiệp hoá học.

Tác giả cũng đã cố gắng lựa chọn, đồng nhất hoá các khái niệm, các định nghĩa và các ký hiệu thông dụng trên thế giới trong lĩnh vực chuyên môn này.

Thông qua việc trình bày, giải các bài toán ví dụ, bạn đọc có thể so sánh với các bài toán thực tế để tìm thấy cho mình những điều bổ ích hoặc cũng có thể tìm cho mình một phương pháp tính toán phù hợp hơn với kỹ thuật tính toán hiện đại trong điều kiện có thể.

Tên gọi các đại lượng và thứ nguyên của chúng cũng đã được dùng theo IUPAC và TCVN.

Giáo trình là tài liệu giảng dạy, học tập và nghiên cứu của cán bộ, sinh viên và nghiên cứu sinh nhóm ngành Máy và Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Dầu khí, Trường Đại học Bách Khoa Hà nội, có thể làm tài liệu tham khảo cho rộng rãi các cán bộ, nghiên cứu sinh và sinh viên thuộc các nhóm ngành công nghệ hoá học: Công nghệ các chất vô cơ,

công nghệ các chất hữu cơ và hoá dầu, công nghệ vật liệu polymer, công nghệ luyện kim và vật liệu, cũng như sinh viên ngành hoá học và ngành kinh tế.

Để tiện sử dụng, Giáo trình được chia làm 2 tập: Tập 1 bao gồm các chương 1, 2 và 3. Tập 2 bao gồm các chương 4, 5, 6, 7, 8 và 9.

Tác giả xin trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp của Bộ môn Máy và Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Trường Đại học Bách Khoa Hà nội, đặc biệt là KS Tống Thị Hoàng Dương, KS Nguyễn Anh Tuấn, Thạc sỹ Tạ Hồng Đức đã có nhiều công lao đóng góp trong việc hoàn thành Giáo trình.

Giáo trình không thể không có những thiếu sót, mong bạn đọc lượng thứ và xin được nhận mọi góp ý, phê bình đến Bộ môn Máy và Thiết bị Công nghiệp Hoá chất – Trường Đại học Bách Khoa Hà nội.

Tác giả

Chương 4

PHÂN BỐ THỜI GIAN LƯU VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA KHUẤY TRỘN TRONG CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LÀM VIỆC LIÊN TỤC

Trong phạm vi chương này, ta nghiên cứu phân bố thời gian lưu trong thiết bị liên tục thực tế và trong các thiết bị lý tưởng sai khác nhau như thế nào để từ đó xem xét sự sai khác về độ chuyển hóa trong các loại thiết bị đó.

Ở đây chúng ta xem các loại thiết bị có dòng chảy qua liên tục giống như các thiết bị phản ứng đã xét ở những phần trên, nhưng ta giả thiết rằng, trong các thiết bị ở phần này không xảy ra phản ứng hoá học để loại trừ các hiệu ứng do phản ứng hoá học gây ra: nhiệt độ, áp suất, thay đổi thể tích,...

Ta vẫn gọi các thiết bị đó là thiết bị phản ứng để làm rõ phân bố thời gian lưu trong tính toán các thiết bị phản ứng hoá học.

I. HÀM PHÂN BỐ TỔNG VÀ PHỔ PHÂN BỐ THỜI GIAN LƯU

Gọi V_R là thể tích thiết bị [m^3];

V : là lưu lượng dòng qua thiết bị [m^3/h];

$$\bar{\tau} = V_R / \dot{V} : \text{thời gian lưu trung bình.} \quad (4.1)$$

Trong một thiết bị phản ứng hoá học đại lượng thời gian lưu trung bình $\bar{\tau}$ chỉ có thể cho ta thời gian lưu của một phần tử của dòng liên tục khi thiết bị đó làm việc theo chế độ đầy lý tưởng. Chỉ có trong trường hợp này thời gian lưu của mọi phần tử của dòng mới là như nhau và bằng thời gian lưu trung bình đã nói ở trên. Trong các trường hợp khác, thời gian lưu thực tế của các phần tử được đưa vào thiết bị tại một thời điểm, có thể rất khác nhau và phổ phân bố sẽ là một vùng rộng hoặc hẹp.

1.1. Định nghĩa 1

Hàm phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$ của một dòng chảy liên tục là phần thể tích của dòng chảy có thời gian lưu giữa 0 và t ; nghĩa là xác suất để cho một phần tử thể tích của dòng được cấp vào thiết bị tại $t = 0$ và rời thiết bị sau một khoảng thời gian từ 0 – t . Và do đó xác suất để cho phần tử thể tích rời hệ thống sau một khoảng thời gian $> t$ sẽ là $1 - S(t)$.

Vì không có một phân tử thể tích nào của dòng chảy có thể chảy qua thiết bị tại $t = 0$, cho nên phải có: $S(0) = 0$.

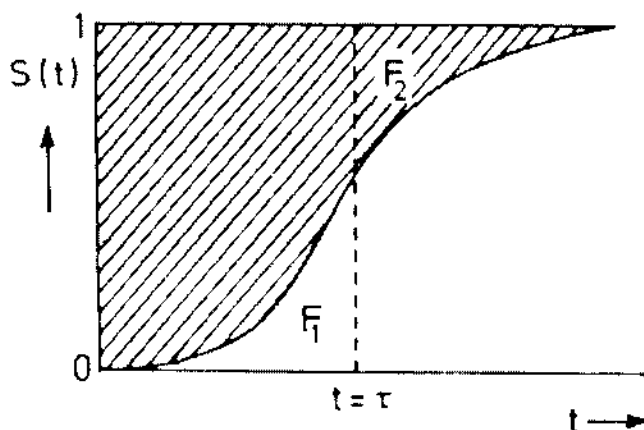
Mặt khác cũng không thể có một phân tử thể tích nào ở lại trong thiết bị với thời gian dài vô hạn, nên $S(\infty) = 1$.

1.2. Định nghĩa 2

Từ định nghĩa trên cho thấy vi phân của hàm phân bố tổng thời gian lưu là $dS(t)$ chính là phần thể tích của dòng ra khỏi thiết bị trong khoảng thời gian giữa t và $t + dt$ và thời gian lưu trung bình sẽ là:

$$\tau = \int_0^1 t dS(t) \quad (4.2)$$

Một ví dụ về một hàm phân bố tổng thời gian lưu trình bày như ở hình 4-1 sau:



Hình 4-1. Ví dụ về một đường cong phân bố tổng thời gian lưu.

Thời gian lưu trung bình τ bằng phần diện tích được gạch chéo trên hình vẽ và điều đó có nghĩa là phải có: $F_1 = F_2$.

Để đánh giá về phân bố các phân tử thể tích của dòng liên tục đi ra khỏi thiết bị phản ứng với những thời gian lưu t khác nhau người ta dùng *phổ thời gian lưu*, ký hiệu là $H(t)$ và được định nghĩa như sau.

1.3. Định nghĩa 3

$H(t)$ là phần của dòng liên tục có thời gian lưu trong khoảng t và $t + dt$; và là xác suất để cho một phân tử thể tích đi vào thiết bị tại thời điểm $t = 0$ và rời khỏi thiết bị sau khoảng thời gian từ t đến $t+dt$. Theo định nghĩa trên rõ ràng:

$$d[S(t)] = H(t).dt \quad (4.3)$$

Nghĩa là $H(t)$ - phổ phân bố thời gian lưu bằng vi phân hàm phân bố $S(t)$ theo thời gian t .

Kết hợp phương trình (4.4) ta có thời gian lưu trung bình là:

$$\tau = \int_0^{\infty} tH(t)dt \quad (4.4)$$

Với thiết bị đẩy lý tưởng, không cần tính toán cũng có thể thấy được:

$$S(t) = 0 \quad \text{với } \forall t < \tau; \quad \text{và } S(t) = 1 \quad \text{với } t \geq \tau \quad (4.4a)$$

$$\int_0^{\infty} H(t)dt = 1 \quad t = \tau \quad H(t) = 0 \quad t \neq \tau \quad (4.4b)$$

Dạng của $S(t)$ có thể xem thêm ở hình 4-6.

II. XÁC ĐỊNH ĐƯỜNG CONG PHÂN BỐ TỔNG THỜI GIAN LƯU VÀ PHỔ THỜI GIAN LƯU BẰNG THỰC NGHIỆM

Có thể thấy ngay rằng, mọi phần tử của dòng cùng đi vào thiết bị sẽ có thời gian lưu khác nhau, nhưng bản thân các phần tử đó không hề khác nhau, do đó hàm phân bố thời gian lưu và phổ thời gian lưu (hàm mật độ phân bố) không thể xác định trực tiếp được.

Để có đường cong phân bố và phổ thời gian lưu phải theo dõi được sự thay đổi một tính chất nào đó của dòng theo thời gian lưu. Sự thay đổi đó phải là trực tiếp, kể từ trước khi dòng vào thiết bị cho đến khi đi ra khỏi thiết bị và phụ thuộc chặt chẽ vào thời gian. Để có được một tính chất có thể đo được trực tiếp như vậy, thường người ta dùng các chất đánh dấu: có thể là chất phóng xạ, chất màu, dung dịch muối hay axit... nồng độ của chất đánh dấu ở dòng ra khỏi thiết bị do đó có thể đo trực tiếp bằng máy đếm phóng xạ, bằng hấp thụ ánh sáng hay độ dẫn điện của dòng. Như vậy có thể đánh dấu được những phần tử đi vào thiết bị và theo dõi chúng trong thời gian vận chuyển trên dòng liên tục và rõ ràng trạng thái về thời gian lưu,... của chúng chỉ phụ thuộc vào tình trạng cấu trúc của dòng chảy trong bản thân thiết bị.

Chất đánh dấu được sử dụng phải trộn lẫn tốt với các cấu tử chính của dòng và có các đặc trưng thủy lực giống hệt như đặc trưng thủy lực của dòng liên tục đang được dùng để nghiên cứu, chúng không được có những phản ứng nào đó với các cấu tử trong dòng, không bị hấp phụ lên thành thiết bị, hoặc phản ứng với thành thiết bị và đường ống.

Một yêu cầu rất quan trọng của chất đánh dấu là phải xác định được nồng độ của chúng một cách rất chính xác kể cả khi nồng độ của chúng hết sức thấp.

Hàm số phụ thuộc thời gian của tín hiệu đầu vào tức là nồng độ của chất đánh dấu được gọi là *tín hiệu vào* $C_i^0(t)$ và nồng độ đầu ra được gọi là *tín hiệu trả lời hay tín hiệu ra* $C_i^R(t)$ cũng gọi là *hàm ứng đáp*. Thông thường trong thực nghiệm, tín hiệu vào thường là:

- Hàm bậc thang.

- Hàm Dirak.

- Hàm sin.

Ta xem xét sau đây quan hệ giữa nồng độ chất đánh dấu ở đầu ra và các đặc trưng thời gian lưu tương ứng bởi một số tín hiệu vào.

2.1. Tín hiệu vào là hàm bậc thang

Như đã biết, tín hiệu vào theo hàm bậc thang là tại $t = 0$ nồng độ chất đánh dấu lập tức tăng lên đến C_i^0 và giữ ở giá trị đó trong suốt $t > 0$ (hình 4.2). Tại một thời điểm t nào đó, trong một phần $S(t)$ của dòng chảy tại đầu ra của thiết bị với các phần tử có thời gian lưu $< t$, nồng độ chất đánh dấu trong phần tử đó sẽ là C_i^0 . Ngược lại trong phần còn lại của dòng đi ra $1 - S(t)$ mà có thời gian lưu $> t$ thì nồng độ chất đánh dấu sẽ là $C_i = 0$.

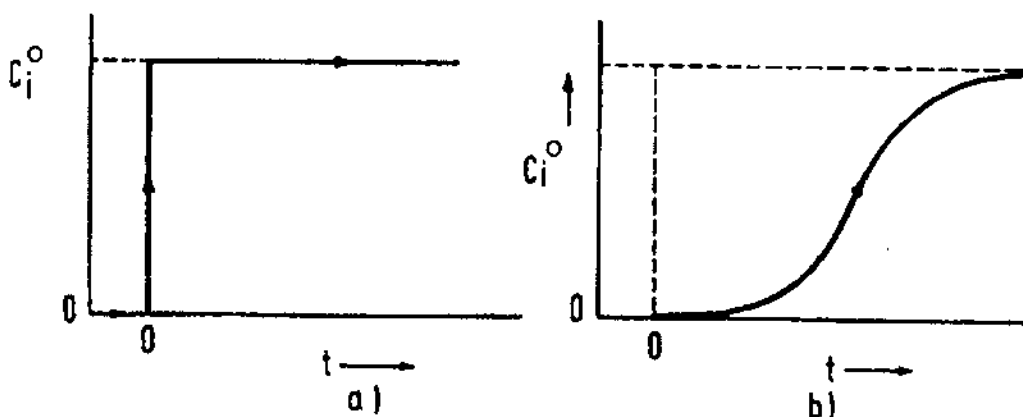
Như vậy nồng độ chất đánh dấu ở đầu ra tại thời điểm t tính được như sau:

$$C_i^E = S(t).C_i^0 \quad (4-5)$$

và mô tả trên hình 4.2b.

Từ biểu thức (4.5) ta có:
$$S(t) = \frac{C_i^E}{C_i^0} \quad (4-6)$$

Hay nói một cách khác: tín hiệu ra tương đối so với tín hiệu vào theo hàm bậc thang chính là phân bố thời gian lưu $S(t)$.



Hình 4.2. Tín hiệu vào theo hàm bậc thang(a) và tín hiệu trả lời (b).

2.2. Tín hiệu vào là hàm Dirak

Khi tín hiệu vào theo hàm Dirak, thì tại thời điểm $t = 0$ ta đưa một lượng nhất định chất đánh dấu ($= n_i^0$) vào dòng liên tục trong một khoảng thời gian ngắn nhất Δt_0 có thể được. Nghĩa là:

$$C_i^o = \begin{cases} 0 & \forall t < 0 \\ C_i^o & 0 < t < \Delta t_o \\ 0 & \forall t > \Delta t_o \end{cases} \text{ tại } z = 0 \quad (4-7)$$

Nếu như vận tốc thể tích của dòng liên tục là $\dot{V}$ thì:

$$n_i^o = C_i^o \cdot \dot{V} \cdot \Delta t_o \quad (4-8)$$

Lượng chất đánh dấu ra khỏi thiết bị, trong khoảng thời gian giữa t và $t + dt$ sẽ là:

$$dn_i^E = C_i^E \cdot \dot{V} \cdot dt \quad (4-9)$$

Mặt khác theo định nghĩa, hàm phân bố thời gian lưu $S(t)$ thì lượng chất đánh dấu ra khỏi thiết bị trong khoảng thời gian giữa t và $t + dt$, phải là:

$$dS(t) = \frac{dn_i^E}{n_i^o} \quad (4-10)$$

Kết hợp phương trình (4-9) và (4-10) ta có:

$$dS(t) = \frac{C_i^E \cdot \dot{V}}{n_i^o} dt \quad (4-11)$$

Và rõ ràng theo (4-3)

$$H(t) = \frac{C_i^E \cdot \dot{V}}{n_i^o} \quad (4-12)$$

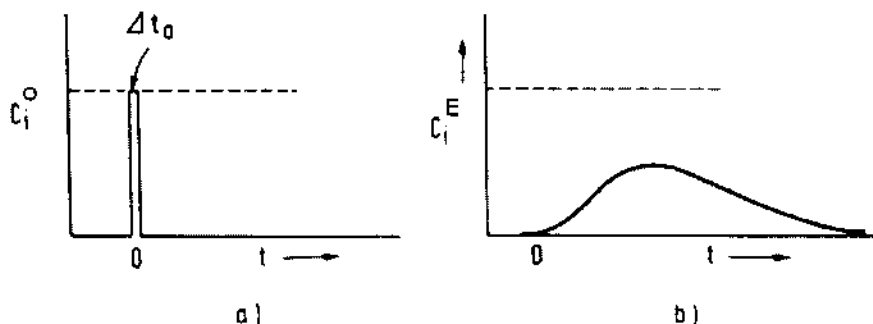
Nếu như vận tốc thể tích của dòng liên tục $\dot{V}$ đã biết, có thể tính được n_i^o theo (4-8). Cũng phải thấy rằng rất khó có thể đo được một cách chính xác Δt_o và C_i^o , cho nên thường tính n_i^o như là diện tích bị chắn bởi đường cong trả lời, nghĩa là có:

$$n_i^o = \dot{V} \int_0^\infty C_i^E \cdot dt \quad (4-13)$$

Bản chất của phương pháp xác định n_i^o ở đây là toàn bộ chất đánh dấu sẽ ra khỏi thiết bị sau một khoảng thời gian dài vô hạn, do đó sử dụng (4-13), từ (4-15) ta có:

$$H(t) = \frac{C_i^E}{\int_0^\infty C_i^E \cdot dt} \quad (4-14)$$

Bằng phương trình (4-14), rõ ràng phổ phân bố thời gian lưu $H(t)$ do đó được tính từ tín hiệu trả lời ra khỏi thiết bị phản ứng khi tín hiệu vào được sử dụng là hàm Dirac (hình 4.3).



Hình 4.3: Tín hiệu ra (trả lời) (b) khi dùng tín hiệu vào là hàm Dirak (a).

Cả hai hàm phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$ và hàm mật độ phân bố $H(t)$ đều có sức mạnh thuyết phục như nhau, từ hàm này ta sẽ suy ra được hàm kia và ngược lại, vì đạo hàm của hàm phân bố tổng $S(t)$ chính là hàm mật độ phân bố $H(t)$ (phương trình 4-3).

III. CÁC ĐẶC TRƯNG THỜI GIAN LƯU TRONG CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LÀM VIỆC LIÊN TỤC

3.1. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục

Nếu như nồng độ chất đánh dấu trong dòng vào tại $t = 0$ tăng theo hàm bậc thang, thì cân bằng chất cho chính cấu tử đánh dấu đó khi các thiết sau đây thoả mãn:

$$\left(\sum v_j r_j = 0; \quad \dot{V}^E = \dot{V}^o, \quad \tau = V_R / \dot{V} \right)$$

là:
$$\frac{dC_i^E}{dt} = -\text{div}(\vec{w}.C_i) = \frac{\dot{V}.C_i^o - \dot{V}.C_i^E}{V_R} \Rightarrow \frac{dC_i^E}{dt} = \frac{C_i^o}{\tau} - \frac{C_i^E}{\tau} \quad (4-15)$$

Cũng có nghĩa là:

$$\frac{dC_i^E}{C_i^o - C_i^E} = \frac{dt}{\tau} \quad (4-16)$$

Với τ là thời gian lưu trung bình như đã định nghĩa.

Mặt khác:

t = 0 $C_i^E = 0$ cho nên đem lấy tích phân phương trình (4-16) từ $t = 0$ cho đến $t = t$ ta có:

$$\frac{C_i^E}{C_i^o} = S(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (4-17)$$

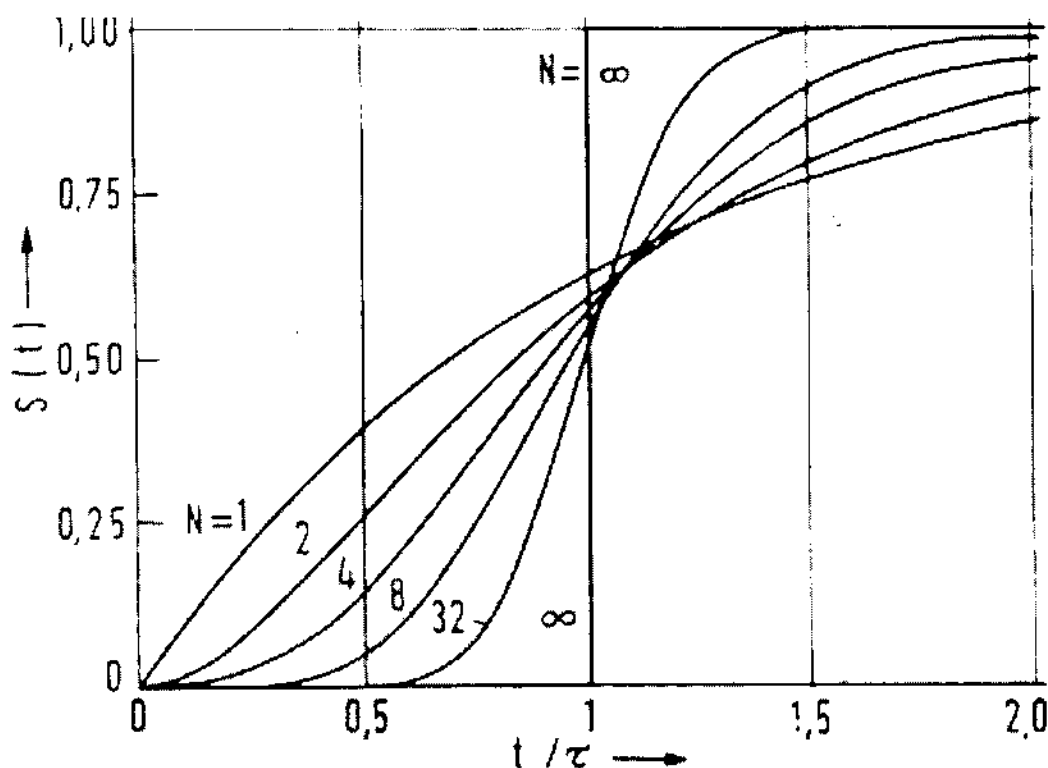
rõ ràng khi $t = \tau$ thì $S(t) = 1 - 1/e = 1 - 0,3679 = 0,6321$ nghĩa là trên 63% lượng chất đi vào đã đi ra khỏi thiết bị sau một khoảng thời gian $t = \tau$ (thời gian lưu trung bình), phần còn lại (36,79%) vẫn nằm lại trong thiết bị.

Đường cong phân bố thời gian lưu trong một thiết bị kiểu khuấy như là một hàm của $\tau/1$ được trình bày ở hình 4-4 ($N = 1$).

Hàm mật độ phân bố hay phổ thời gian lưu là đạo hàm của $S(t)$ theo t/τ :

$$H\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{d[S(t)]}{d\left(\frac{t}{\tau}\right)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4-18)$$

Xem thêm ở hình 4-5 (với $N = 1$)



Hình 4-4. Đường cong phân bố thời gian lưu trong 1 dãy N thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp ($\tau = N\tau_n$).

3.2. Đặc trưng thời gian lưu trong một dãy nối tiếp các thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục

Ta giả thiết có một dãy gồm N thiết bị khuấy có thể tích như nhau là V_R . Bây giờ ta tính nồng độ của chất đánh dấu ở đầu ra khỏi thiết bị thứ N , $C_{i,N}^E$ khi chất đánh dấu được đưa vào tại đầu vào thiết bị thứ nhất, như là hàm số của thời gian t sau khi tại thời điểm $t = 0$, nồng độ của chất đánh dấu đó trong dòng vào thiết bị thứ nhất tăng từ 0 đến $C_{i,1}^E$ bằng tín hiệu theo hàm bậc thang.

Cân bằng chất tính cho chất đánh dấu i ở bậc thứ n tương tự như phương trình (4-15) ta có khi $t > 0$:

$$\frac{dC_{i,n}^E}{dt} = \frac{C_{i,n}^o}{\tau_n} - \frac{C_{i,n}^E}{\tau_n} = \frac{C_{i,n-1}^E}{\tau_n} - \frac{C_{i,n}^E}{\tau_n} \quad (4-19)$$

$V_R/\dot{V} = \tau_n$ là thời gian lưu trung bình trong bậc thứ n, và như đã giả thiết, thời gian lưu trung bình trong mọi bậc là như nhau cho nên thời gian lưu trung bình trong toàn hệ thống:

$$\tau = N \cdot \tau_n \quad (4-20)$$

như vậy từ phương trình (4-19) ta có:

$$\frac{dC_{i,n}^E}{dt} + \frac{N}{\tau} C_{i,n}^E = \frac{N}{\tau} \cdot C_{i,n-1}^E \quad (4-21)$$

Giải phương trình (4-21) với điều kiện đầu:

$$C_{i,n}^E = 0 \quad t = 0$$

ta thu được:

$$C_{i,n}^E = e^{-\frac{Nt}{\tau}} \cdot \frac{N}{\tau} \int_0^t C_{i,n-1}^E \cdot e^{\frac{Nt}{\tau}} dt \quad (4-22)$$

với n = 1 (bậc thứ nhất), từ (4-22) ta có:

$$C_{i,1}^E = e^{-\frac{Nt}{\tau}} \cdot C_{i,0}^E \left(e^{\frac{Nt}{\tau}} - 1 \right) = C_{i,1}^o \left(1 - e^{-\frac{Nt}{\tau}} \right) \quad (4-23)$$

với n = 2 (bậc thứ 2) từ phương trình (4-23) và (4-22) ta có:

$$\begin{aligned} C_{i,2}^E &= e^{-\frac{Nt}{\tau}} \cdot \frac{N}{\tau} \cdot C_{i,1}^o \int_0^t \left(1 - e^{-\frac{Nt}{\tau}} \right) \cdot e^{\frac{Nt}{\tau}} dt \\ &= C_{i,2}^o \left[1 - e^{-\frac{Nt}{\tau}} \left(1 + \frac{Nt}{\tau} \right) \right] \end{aligned} \quad (4-24)$$

và hàm phân bố tổng thời gian lưu cho toàn bộ hệ thống gồm N thiết bị khuấy S(t) là:

$$\frac{C_{i,N}^E}{C_{i,1}^o} = S(t) = 1 - e^{-\frac{Nt}{\tau}} \left[1 + \frac{Nt}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \right] \quad (4-25)$$

rõ ràng hàm số lấy giá trị S(t) = 0 khi t = 0

và S(t) = 1 khi t → ∞.

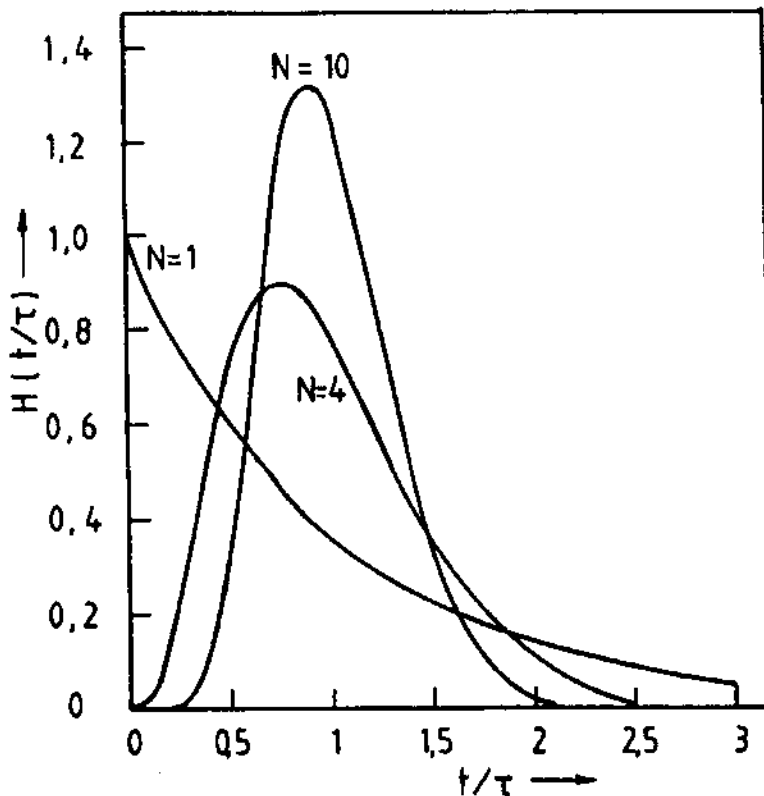
Trên hình 4.4 là đường cong phân bố tổng thời gian lưu trong một hệ thống các thiết bị khuấy có thể tích như nhau, ghép nối tiếp với số thiết bị N khác nhau. Hình vẽ cho thấy

rằng khi số thiết bị N tăng lên, đường cong phân bố càng gần với phân bố thời gian lưu trong thiết bị đẩy lý tưởng.

Vi phân hàm phân bố tổng trên theo t/τ , ta được hàm mật độ phân bố hay gọi là phân bố thời gian lưu:

$$H\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{dS(t)}{d\left(\frac{t}{\tau}\right)} = \frac{N}{(N-1)!} \cdot e^{-Nt/\tau} \cdot \left(\frac{Nt}{\tau}\right)^{N-1} \quad (4-26)$$

có dạng phân bố Poisson được trình bày ở hình 4-5 với số thiết bị N khác nhau, và thấy rằng khi N tăng lên, mật độ phân bố trở nên hẹp hơn và cực đại dịch về phía $t/\tau = 1$.



Hình 4-5. Phổ phân bố thời gian lưu của 1 hệ thiết bị khuấy lý tưởng được ghép nối tiếp.

3.3. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống chảy dòng

Trong ống chảy dòng, có thể bỏ qua quá trình khuếch tán phân tử hay nói một cách khác là thời gian lưu trong ống là đủ nhỏ hơn khoảng thời gian có thể xảy ra hiệu ứng khuếch tán đáng kể. Do đó trong ống, các phân tử chuyển động gần như độc lập với nhau, không trộn lẫn vào nhau. Đây là một ví dụ điển hình về cơ chế trộn lẫn cách biệt (segregation). Ta có phân bố vận tốc dòng trong ống được mô tả như sau:

$$w(R) = \frac{2 \cdot \dot{V}}{\pi R_o^2} \left[1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 \right] \quad (4-27)$$

trong đó:

$\dot{V}$: lưu lượng dòng chảy;

R_o : bán kính ống.

Trên cơ sở phân bố vận tốc dòng (4-27) có thể tính được hàm mật độ phân bố $H(t)$, và hàm phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$.

Rõ ràng, vì vận tốc dòng $w(R)$ phụ thuộc vào bán kính ống R , do đó thời gian lưu cũng phải là hàm của R . Nếu như ống có chiều dài là L ($\pi R_o^2 \cdot L = V_R$) thì thời gian lưu của phần tử cách trục ống một quãng là R sẽ là:

$$t(R) = \frac{L}{w(R)} = \frac{V_R / \dot{V}}{2 \cdot \left[1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 \right]} = \frac{\tau}{2 \cdot \left[1 - \left(\frac{R}{R_o} \right)^2 \right]} \quad (4-28)$$

theo định nghĩa của hàm phân bố thời gian lưu $S(t)$, thì $dS(t)$ là phần thể tích của dòng có thời gian lưu trong khoảng t đến $t+dt$. Trong trường hợp chúng ta đang xét ở đây, thời gian lưu lại phụ thuộc vị trí trong ống, nghĩa là phụ thuộc R , cho nên $dS(R)$ là phần của dòng $\dot{V}$ nằm trong tiết diện vành khăn giữa R và $R+dR$ đi ra khỏi thiết bị, nghĩa là ta có:

$$dS(R) = \frac{w \cdot 2\pi R dR}{\dot{V}} \quad (4-29)$$

Mối quan hệ giữa R và t đã cho phương trình (4-28). Bây giờ, để thay R bằng t , trước hết ta phải vi phân phương trình (4-28) rồi sau đó giải theo RdR , và ta có:

$$RdR = \frac{R_o^2 \cdot \tau}{4t^2} \cdot dt \quad (4-30)$$

thay phương trình (4-30) vào (4-29) và chú ý rằng:

$$w = \frac{L}{t}; \quad V_R = \pi R_o^2 \cdot L; \quad \frac{V_R}{\dot{V}} = \tau \text{ ta có phổ thời gian lưu :}$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = H(t) = \frac{\tau^2}{2t^3} \quad (4-31)$$

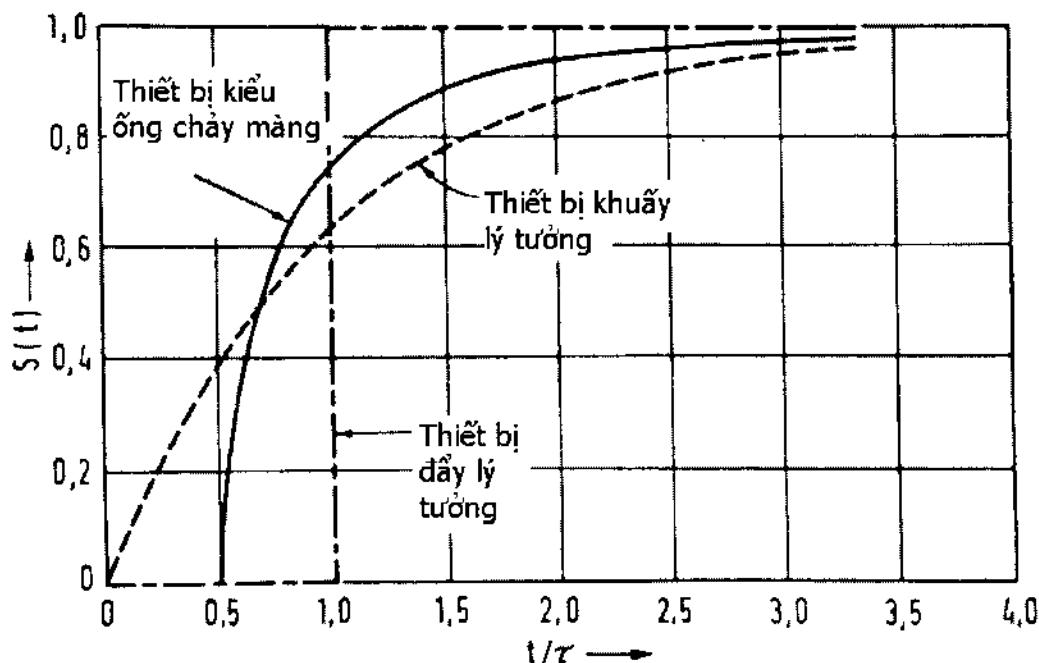
tại trục ống $R = 0$, vận tốc dòng đạt cực đại và do đó thời gian lưu là cực tiểu theo phương trình (4-28) có:

$$t_{\min} = t(0) = \frac{\tau}{2} \quad (4-32)$$

như vậy phương trình (4-31) chỉ có miền xác định trong khoảng $t \geq \tau/2$. Tích phân phương trình (4-31) trong khoảng $\left[\frac{\tau}{2}, t\right]$ ta có:

$$S(t) = \frac{\tau^2}{2} \cdot \int_{\tau/2}^t \frac{dt}{t^3} = 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-2} \quad (4-33)$$

Phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$ trong ống chảy dòng cũng được trình bày trên hình 4-6 cùng với hàm $S(t)$ của thiết bị đẩy lý tưởng và các thiết bị kiểu khuấy.



Hình 4-6: Hàm phân bố tổng thời gian lưu cho thiết bị kiểu ống chảy dòng, thiết bị khuấy lý tưởng và đẩy lý tưởng.

Hình 4-6 cho thấy rằng với $\frac{t}{\tau} = 0,6 \div 1,5$, hàm $S(t)$ của ống chảy dòng gần với hàm $S(t)$ của thiết bị khuấy hơn là với thiết bị đẩy lý tưởng.

IV. ĐẶC TRƯNG THỜI GIAN LƯU CỦA CÁC THIẾT BỊ THỰC

4.1. Đặc trưng thời gian lưu ở các thiết bị thực, kiểu khuấy hoạt động liên tục

Vấn đề đặt ra ở đây là sự khác nhau giữa một thiết bị kiểu khuấy thực, làm việc liên tục và một thiết bị khuấy lý tưởng là cái gì?

Ta thấy rằng với một thiết bị khuấy lý tưởng, ta xem dòng chất đi vào thiết bị lập tức được trộn lẫn hoàn toàn với khối phản ứng trong thiết bị, giả thiết này với một thiết bị kiểu

khuấy thực nói chung là không thể thoả mãn, vì để đảm bảo trộn lẫn hoàn toàn, bao giờ cũng cần một thời gian nhất định (xem phương trình 4-17). Mặt khác, bao giờ cũng có một phần của dòng vào, lại không hề trộn lẫn với hỗn hợp trong thiết bị mà đi thẳng vào dòng ra tạo nên những dao động không quy luật trong tín hiệu dòng vào và trong thực tế là ít khi mô tả định lượng được những sai lệch, dao động đó, vì rõ ràng chúng bị ảnh hưởng rất mạnh bởi vị trí của đầu ống vào, đầu ống ra và đặc biệt là bởi quá trình và cơ cấu khuấy trộn.

Vì vậy, với các thiết bị khuấy thực (cũng như hệ thống các thiết bị khuấy), các quan hệ về thời gian lưu phức tạp hơn và thường được trình bày trong các tài liệu chuyên khảo.

Tuy vậy, nếu như tỷ số giữa thời gian cần thiết để trộn lẫn hoàn toàn và thời gian lưu trung bình của lưu thể trong thiết bị nhỏ hơn 1:10 thì có thể xem thiết bị là khuấy lý tưởng trong mọi tính toán kỹ thuật.

4.2. Đặc trưng thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống thực

Như đã biết (hình 4.6), đường cong phân bố tổng thời gian lưu của một thiết bị đẩy lý tưởng có dạng hàm bậc thang. Trong khi đó phân bố thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống thực thậm chí còn không phải là phân bố như của thiết bị ống chảy dòng mà là phân bố có hình chữ S (hình 4-8). Điều đó cho thấy rằng: tất cả các phần tử hoặc các phần tử thể tích không có cùng một thời gian lưu và do đó phải có một phân bố thời gian lưu nào đó.

Có một số phương pháp mô tả thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống, chúng chủ yếu cho phép mô tả toán học quá trình tổng thể, đó là mô hình phân tán và mô hình dãy hộp.

4.2.1. Mô hình phân tán

Xuất phát điểm của mô hình phân tán là xem dòng chảy trong ống thực cũng tương tự như dòng đẩy lý tưởng nhưng lại có sự khuấy trộn dọc trục theo kiểu khuếch tán, được tạo nên do các hiệu ứng sau:

- a) Khuấy trộn đối lưu theo hướng dòng chảy do việc tạo xoáy;
- b) Các phần tử trong dòng chảy có thời gian lưu khác nhau vì sự phân bố vận tốc khác nhau theo tiết diện ngang của ống;
- c) Khuếch tán phân tử: thông thường, ảnh hưởng của khuếch tán phân tử là không đáng kể so với hai nguyên nhân a và b. Các hiệu ứng a và b cũng khác nhau về cơ bản. Hiệu ứng a còn gọi là hiệu ứng khuấy trộn ngược, tức là dòng vận tải ngược với hướng dòng chảy sinh ra do ảnh hưởng của gradient nồng độ, ngược lại hiệu ứng b – không gây ra khuấy trộn ngược.

Để xây dựng mô hình phân tán, ta xem dòng chảy như là lý tưởng nghĩa là :

$$\frac{\partial w}{\partial R} = 0 \text{ và } \frac{\partial C_i}{\partial R} = 0, \text{ đồng thời mặt trước của dòng chảy tồn tại một quá trình khuấy}$$

trộn và khuấy trộn ngược đủ mạnh, với hệ số khuấy trộn dọc theo chiều trục D_{ax} không phụ thuộc vào tọa độ theo dòng chảy.

Phân bố thời gian lưu $S(t)$ trong hệ thống như vậy có thể thiết lập thông qua tính toán nồng độ của chất đánh dấu ở vị trí đầu ra của thiết bị kiểu ống đã nói trên C_i^E ; khi nồng độ chất đánh dấu C_i^0 tại $t = 0, z = 0$ tăng lên theo một hàm bậc thang.

Nồng độ C_i của chất đánh dấu rõ ràng là hàm số của tọa độ theo dòng chảy và thời gian. Cũng như trên, để xét thời gian lưu ta xem trong hệ không có phản ứng hoá học $\left(\sum_j v_{ij} \cdot r_j = 0 \right)$, và do đó thể tích dòng không thay đổi: $\frac{\partial w}{\partial z} = 0$. Như vậy, xuất phát từ phương trình cân bằng chất tổng quát, ta có cân bằng chất cho chất đánh dấu i sẽ là:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \bar{w} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (4-34)$$

trong đó $\bar{w}$ là vận tốc trung bình theo tiết diện dòng chảy.

Điều kiện ban đầu:

$$\left. \begin{array}{l} C_i = 0 \\ C_i = C_i^0 \end{array} \right\} \text{ khi } \left. \begin{array}{l} z > 0 \\ z < 0 \end{array} \right\} \quad t = 0 \quad (4-35)$$

Điều kiện biên

$$\left. \begin{array}{l} C_i = 0 \\ C_i = C_i^0 \end{array} \right\} \text{ khi } \left. \begin{array}{l} z = \infty \\ z = -\infty \end{array} \right\} \quad t \geq 0 \quad (4-36)$$

Với D_{ax} không lớn, nghiệm của bài toán có dạng:

$$\frac{C_i^E}{C_i^0} = S(t) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{w} \cdot L}{D_{ax}}} \cdot \frac{1 - t/\tau}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right] \quad (4.37)$$

trong đó:

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\pi} \int_0^y e^{-x^2} dx; \quad \operatorname{erf}(\pm\infty) = 1 \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(-y) = -\operatorname{erf}(y) \quad (4-37a)$$

Đại lượng $\frac{\bar{w}L}{D_{ax}}$ là thước đo tương quan giữa dòng vận tải đối lưu và cường độ khuấy

trộn dọc trục, gọi là *chuẩn số Bodenstein*

$$Bo = \frac{\bar{w}L}{D_{ax}} \quad (4-38)$$

Như vậy phương trình (4-37) có thể viết:

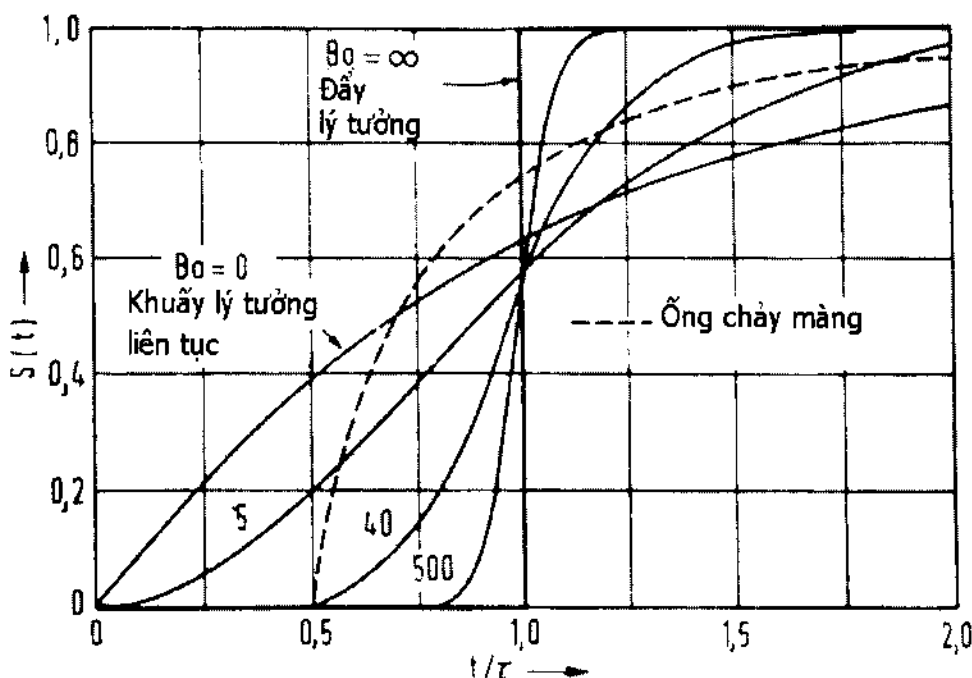
$$\frac{C_i^E}{C_i^o} = S(t) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - t/\tau}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right] \quad (4-39)$$

Phương trình (4-39) đúng cho những trường hợp với $Bo > 50$ với những giá trị khác nhau của chuẩn số Bodenstein, ta biểu diễn hàm $S(t)$ trong phương trình (4-39) theo $\frac{t}{\tau}$ ở hình 4-7.

Rõ ràng từ hình vẽ (hình 4-7) thấy rằng khi $Bo = \infty$ nghĩa là không có khuấy trộn dọc trục, đường cong $S(t)$ đặc trưng cho phân bố thời gian lưu trong ống trùng hợp với đường cong phân bố thời gian lưu của thiết bị đẩy lý tưởng và khi $Bo = 0$ nghĩa là sự khuấy trộn dọc trục cực mạnh $D_{ax} \rightarrow \infty$ nghĩa là quá trình khuấy trộn như là hoàn toàn như đặc trưng của một thiết bị kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục thì phân bố $S(t)$ trên hình 4-7 cho trường hợp $Bo = 0$ là những đường cong mô tả bằng phương trình 4-17 và trên hình 4-7 là như nhau. Giữa các đường cong cận đó là những đường cong trùng với phân bố thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống với mức độ khuấy trộn dọc trục khác nhau.

Để đặc trưng cho dòng chảy trong những thiết bị thực kiểu ống, ta chọn những đường cong tính toán được theo phương trình (4-37) hoặc (4-39) phù hợp nhất với những đường cong thu được từ thực nghiệm. Từ những giá trị bằng số đã tính được theo các đường cong tính toán được đã chọn đó, tương ứng với giá trị của chuẩn số Bodenstein ta tính được những đại lượng cần thiết để hiểu biết về thiết bị phản ứng (xem ví dụ ở phần sau) và cũng có thể tính được giá trị của hệ số khuếch tán dọc trục D_{ax} theo giá trị của chuẩn số Bodenstein $Bo = \bar{w}L / D_{ax}$.

Việc vận dụng mô hình phân tán cho thấy rằng, có thể mô tả đặc trưng của quá trình khuấy trộn trong các thiết bị kiểu ống thực thông qua trị số của chuẩn số Bodenstein, như đã trình bày ở ví dụ 4-1. Hình 4-7 trình bày đường cong phân bố tổng tính toán được cho thiết bị kiểu ống chảy dòng. Cũng có thể nhìn thấy rằng ở đây đã chưa thể tính toán được hệ số khuấy trộn hướng trục. Bởi vì dạng của những đường cong “nét đứt” tính toán được từ các mô hình phân tán khác nhau cũng là rất khác nhau và do đó những đường cong thu được cũng có thể không gần với một đường cong nào đó tương ứng với một giá trị của chuẩn số Bodenstein.



Hình 4-7. Hàm phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$ theo mô hình khuếch tán.

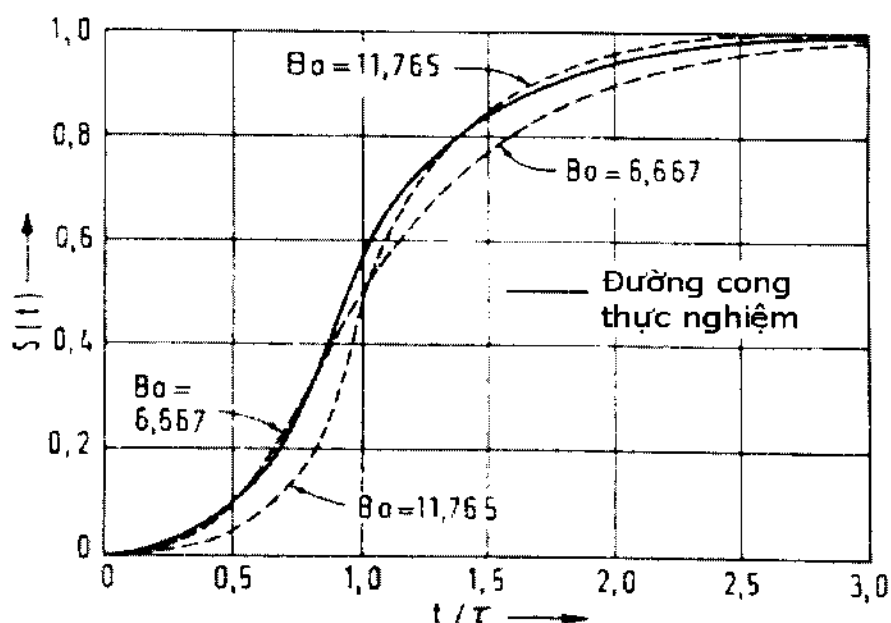
Ví dụ 4-1: Trong một thiết bị kiểu ống nồng độ của chất đánh dấu được đưa vào tại $t = 0$ theo kiểu một hàm bậc thang từ $C_i = 0$ lên $C_i = C_i^0$. Đo nồng độ chất đánh dấu ở đầu ra thu được số liệu sau:

t/τ	0	0,5	0,7	0,875	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
C_i^E/C_i^0	0	0,1	0,22	0,40	0,57	0,84	0,94	0,98	0,99

Hãy mô tả đường cong thực nghiệm theo mô hình phân tán chính xác đến mức có thể, và tính giá trị của chuẩn số Bodenstein.

GIẢI:

1. Vẽ đồ thị đường cong thực nghiệm $S(t) = \frac{C_i^E}{C_i^0} = f\left(\frac{t}{\tau}\right)$ đồng thời vẽ đường cong “tính toán” $S(t)$ theo phương trình (4-39) gần đến mức có thể với đường cong thực nghiệm. Thu được các đường cong trên hình 4-8



Hình 4-8: Khả năng tương hợp của đường cong thực nghiệm $S(t)$ và mô hình phân tán.

2. Từ hình vẽ cho thấy rằng đường cong tính toán theo lý thuyết với $Bo = 11,765$ trùng hợp rất tốt với đường cong thực nghiệm ở những miền với giá trị của t/τ đủ lớn. Ngược lại đường cong tính toán với $Bo = 6,667$ trùng hợp tốt với đường cong thực nghiệm với t/τ nhỏ.

3. Vì vậy, để tính toán mọi quá trình (chẳng hạn tính độ chuyển hoá U) trong thiết bị khi sử dụng mô hình phân tán ta lấy giá trị trung bình của chuẩn số Bodenstein:

$$Bo = \frac{11,765 + 6,667}{2} = 9,216$$

Như vậy để tính toán các đặc trưng thời gian lưu của thiết bị kiểu ống thực trong giới hạn cho phép, ta sử dụng các phương trình (4-37) hoặc (4-39), điều kiện cần thiết để tính toán được rõ ràng còn phải là hệ số khuấy trộn dọc trục như là một hàm số của kích thước ống, của phương thức lắp ráp, của vận tốc dòng và của đặc trưng lưu thể. Ta xét kỹ thêm sau đây về sự phụ thuộc của hệ số khuấy trộn dọc trục vào các thông số đó.

4.2.2. Hệ số khuấy trộn dọc trục trong thiết bị kiểu ống

Thông thường, trong các biểu thức tính toán người ta thay hệ số khuấy trộn dọc trục trong thiết bị kiểu ống bằng những thông số khác nhau của dòng chảy nhờ sử dụng chuẩn số Peclet Pe_{ax} :

$$Pe_{ax} = \bar{w}d / D_{ax} \quad (4-41)$$

với $\bar{w}$: là vận tốc dòng trung bình trên toàn bộ tiết diện ngang.

d : kích thước tương đương, đặc trưng cho cơ chất dòng chảy chẳng hạn đường kính ống hay đường kính của phần tử của lớp chất rắn tĩnh trong ống.

Theo định nghĩa của chuẩn số Bodenstein, ta có:

$$Bo = Pe'_{ax} \left(\frac{L}{d} \right) \quad (4-42)$$

Với dòng chảy trong ống rỗng:

$$Pe'_{ax} = \frac{\bar{w} \cdot d_R}{D_{ax}} = \frac{192}{Re} \cdot Sc = \frac{192}{\bar{w} \cdot d_R} \quad (4-42')$$

Ở đây: d_R : đường kính ống

$Re = \bar{w} d_R / \nu$ (ν là độ nhớt động)

$Sc = \nu / D_i$: chuẩn số Schmidt với D_i là hệ số khuếch tán phân tử.

Biểu thức (4-42) chỉ đúng trong miền $Pe'_{ax} \left(\frac{L}{d} \right) > 200$ và như có thể thấy ở hình 4-9, điều kiện này thường thoả mãn với các dòng chảy các chất khí ($Sc \approx 1$, $Pe'_{ax} \approx 5$) và $L/d_R > 40$.

Với dòng chảy xoáy: $Pe'_{ax} \approx 0,28 / \sqrt{f}$ (4-43)

đúng với miền giá trị của Re trong khoảng $10^6 > Re > 10^4$, với các ống có thành trơn:

$$f = 1,2656 \cdot \sqrt[4]{Re} \quad (4-44)$$

f gọi là: yếu tố ma sát mặt sau (fanning – friction – factor).

Với vùng chuyển tiếp $2300 < Re < 10^4$ sử dụng công thức kinh nghiệm:

$$Pe'_{ax} = 7,6 \cdot 10^{-8} \cdot f^{-3,6} \left(\frac{d_R}{L} \right)^{0,141} \quad (4-45)$$

đã chứng tỏ phù hợp tốt với các số liệu thực nghiệm.

Với dòng chảy trong ống có lớp vật liệu tĩnh:

Với dòng chảy của khí trong ống có lớp vật liệu rắn tĩnh hình cầu:

$$Re_p = \frac{d_p \cdot \bar{w}}{\nu}; \quad d_p: \text{đường kính phân tử rắn}$$

$$Pe'_{ax} = \frac{\bar{w} d_p}{D_{ax}} \quad \text{thông thường } 20 < Re_p < 400 \Leftrightarrow 1,6 < Pe'_{ax} < 2,3 \Rightarrow Bo \approx 2 \frac{L}{d_p}$$

Khi lưu thể là chất lỏng:

$$0,6 < Pe'_{ax} < 1,5 \text{ và } 5 < Re < 10^3$$

khi không kể đến hiệu ứng thành ống và sự phân bố tốc độ dòng. Nếu kể đến hiệu ứng thành ống thì:

$$1,5 < Pe'_{ax} < 1,8 \text{ và } 1 < Re_p < 500$$

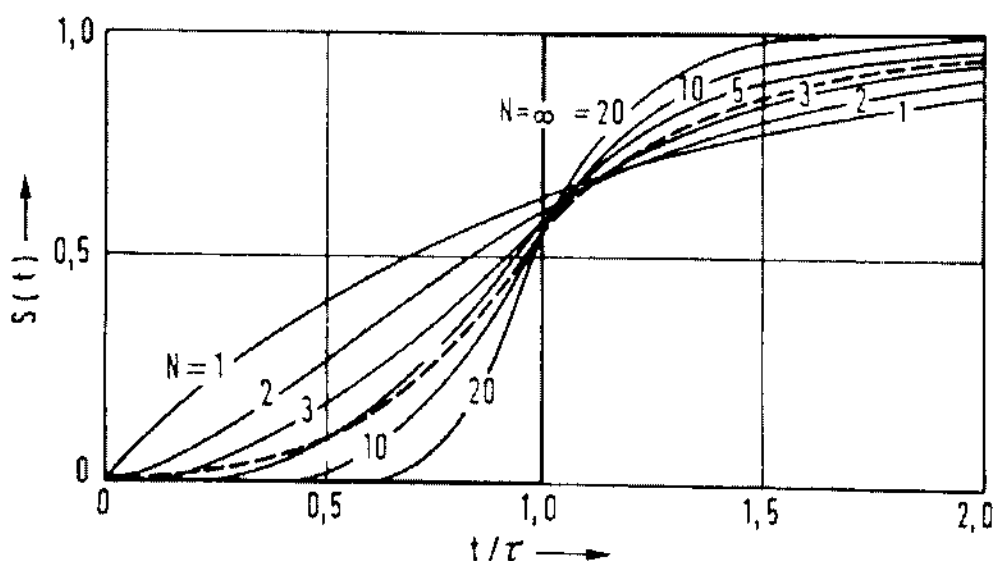
4.2.3. Mô hình dây hộp

Như đã trình bày (hình 4-8) đường cong phân bố tổng thời gian lưu $S(t)$ của thiết bị kiểu ống tương tự như họ đường cong phân bố thời gian lưu tính được bằng phương trình tính thời gian lưu cho một dây thiết bị khuấy lý tưởng có thể tích như nhau với số thiết bị ghép nối N khác nhau (phương trình 4-25). Phân bố thời gian lưu của thiết bị thực kiểu ống gần với của dây thiết bị kiểu khuấy lý tưởng (hình 4-4) vì quá trình khuấy trộn trong thiết bị kiểu ống tương tự như một dây các thiết bị khuấy lý tưởng với một số bậc nhất định. Đó là tư tưởng của mô hình dây hộp.

Tổng thể tích của các bậc trong dây đúng bằng thể tích của các thiết bị kiểu ống và khi ấn định dòng thể tích thì thời gian lưu tổng thể tương ứng cũng như nhau.

Để mô tả một thiết bị kiểu ống bằng mô hình dây hộp chúng ta phải xác định số bậc N sao cho phân bố thời gian lưu của dây $S(t)$ phù hợp phân bố thời gian lưu đã xác định được bằng thực nghiệm trong thiết bị kiểu ống.

Hình 4-10 cho thấy từ các số liệu của ví dụ 4-1 dây gồm 5 bậc thiết bị khuấy lý tưởng bằng nhau rất phù hợp với phân bố thời gian lưu trong thiết bị kiểu ống thực đã dùng để làm thí nghiệm.



Hình 4-10: Đường cong phân bố thời gian lưu $S(t)$ cho các dây N thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp:

đường nét đứt (-----) là đường phân bố tổng $S(t)$ trong một thiết bị kiểu khuấy thực (ví dụ 4-1).

V. ĐỘ CHUYỂN HOÁ TRONG CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG THỰC

5.1. Hình thức khuấy trộn trong thiết bị phản ứng

Chúng ta đã xem xét và tính toán thời gian lưu của khối phản ứng trong các thiết bị kiểu lý tưởng và thiết bị phản ứng thực. Chỉ riêng tri thức về thời gian lưu nói chung không đủ để tính toán độ chuyển hoá trong thiết bị thực mà độ chuyển hoá trong các thiết bị thực còn phụ thuộc vào ảnh hưởng của hình thức khuấy trộn lên kết quả thực nghiệm của việc xác định phân bố thời gian lưu.

Người ta phân biệt hai hình thức khuấy trộn:

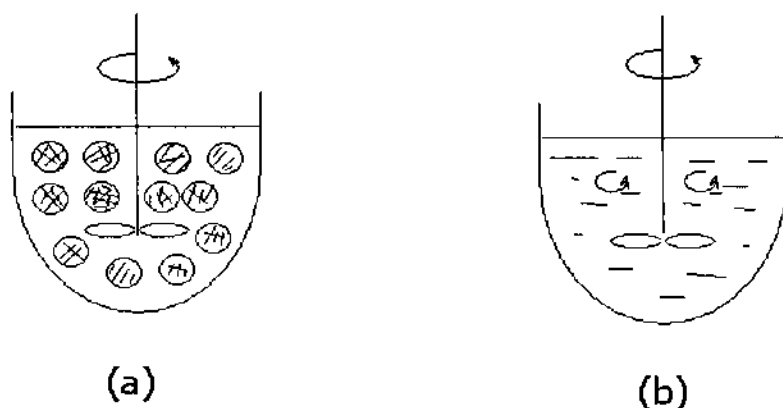
- Khuấy trộn vi mô, tức là trộn lẫn đến quy mô phân tử. Các phân tử riêng biệt đều được tham gia vào quá trình khuấy trộn.

- Khuấy trộn vĩ mô, tức là khuấy trộn không phải ở vùng phân tử mà chỉ là trộn đều các tổ hợp hoặc các tập hợp phân tử tham gia vào quá trình khuấy trộn.

Để phân biệt hai hình thức khuấy trộn này, chúng ta tưởng tượng chất lỏng khuấy tồn tại ở hai dạng:

Một là, chúng gồm những phân tử riêng biệt, tồn tại và chuyển động tự do trong chất lỏng và chúng va chạm nhau, trộn lẫn nhau ở dạng phân tử. Đó chính là khuấy trộn vi mô lý tưởng.

Trường hợp khác, chất lỏng bao gồm những tổ hợp hoặc tập hợp gồm nhiều phân tử, có thể hình dung như những tập hợp đó được bao bọc bởi “một lớp vỏ trơ” đảm bảo cho tính riêng biệt của các tập hợp đó; Các phân tử chỉ trộn lẫn nhau trong nội bộ mỗi tập hợp chứ không trộn lẫn với các phân tử của tập hợp khác. Nhưng các tập hợp lại trộn lẫn nhau một cách hoàn toàn. Đó chính là khái niệm về hình thức khuấy trộn vĩ mô tách biệt toàn phần (Segregation) hình 4-11.



Hình 4-11: Các cơ chế khuấy trộn:

- a) Khuấy trộn vĩ mô tách biệt toàn phần (segregation);
- b) Khuấy trộn (vi mô) lý tưởng.

Những hệ thống không thuộc những trường hợp cận đã nêu ở trên được xem là những hệ khuấy trộn vĩ mô từng phần mà *mức độ khuấy trộn vĩ mô* phụ thuộc vào bản chất của chất lỏng được khuấy và phụ thuộc vào loại hình cấu trúc của hệ thống.

Độ chuyển hoá trong thiết bị phản ứng có thể phụ thuộc vào mức độ khuấy trộn vĩ mô; trong khi việc xác định mức độ “khuấy trộn vĩ mô” đó bằng thực nghiệm lại thật khó khăn. Chúng ta không xét vấn đề ở đây một cách định tính; mà chỉ xem thử, các hình thức khuấy trộn ở trên, ảnh hưởng như thế nào lên vận tốc phản ứng và do đó lên độ chuyển hoá, nhằm rút ra những kết luận, là hình thức khuấy trộn nào là thích hợp hay không thích hợp cho những hệ phản ứng nhất định nào đó.

Để làm sáng tỏ vấn đề này, ta xét một thiết bị phản ứng kiểu khuấy, làm việc gián đoạn. Nếu tồn tại trong khối phản ứng hình thức khuấy trộn vĩ mô thì tại $t = 0$ phản ứng bắt đầu ở mọi tập hợp phân tử do đó hình thức khuấy trộn rõ ràng không ảnh hưởng gì đến độ chuyển hoá hoặc chất lượng sản phẩm. Cũng có thể nhìn thấy kết quả tương tự khi quá trình xảy ra trong một thiết bị đẩy lý tưởng vì mọi tập hợp phân tử đều đi qua vùng phản ứng với một tốc độ như nhau.

Ngược lại, với những thiết bị làm việc liên tục mà thời gian lưu của các phân tử không như nhau thì hình thức khuấy trộn, nghĩa là mức độ khuấy trộn vĩ mô sẽ ảnh hưởng lên độ chuyển hoá, ngoại trừ đối với phản ứng bậc 1. Ta xét một phân tử thể tích khác có nồng độ cấu tử A lớn hơn hoặc nhỏ hơn trong phân tử ta xét. Như vậy, ta có chẳng hạn hai phân tử thể tích cạnh nhau với nồng độ chất phản ứng A là C'_A và C''_A . Phản ứng tuân theo quy luật động học bậc n với cấu tử A. Nếu như giữa hai phân tử thể tích đó tồn tại *khuấy trộn vĩ mô* thì nồng độ trung bình của cấu tử A trong chúng là:

$$(\overline{C}_A)_M = \frac{C'_A + C''_A}{2}$$

và vận tốc phản ứng sẽ là:

$$r_M = k(\overline{C}_A)_M^n = k \cdot \frac{(C'_A + C''_A)^n}{2^n}$$

(4-46)

Nếu giữa hai phân tử đó tồn tại *khuấy trộn vĩ mô* - Segregation – (ký hiệu bằng chữ S) thì vận tốc phản ứng trong chúng sẽ là:

$$r_S = \frac{k[(C'_A)^n + (C''_A)^n]}{2} \quad (4-47)$$

$$\frac{r_S}{r_M} = \frac{[(C'_A)^n + (C''_A)^n] / 2}{(C'_A + C''_A)^n / 2^n} \quad (4-48)$$

Thấy rằng:

$$n = 1 \quad \text{thì} \quad \frac{r_S}{r_M} = 1 \quad (4-49)$$

$$n > 1 \quad \text{thì} \quad \frac{r_S}{r_M} > 1 \quad (4-50)$$

$$n < 1 \quad \text{thì} \quad \frac{r_S}{r_M} < 1 \quad (4-51)$$

Các phương trình (4-48) – (4-50) cho thấy rằng khi bậc phản ứng là $n = 1$ hình thức khuấy trộn rõ ràng không ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng và do đó không ảnh hưởng đến độ chuyển hoá. Với bậc phản ứng $n > 1$ thì $r_S/r_M > 1$, nghĩa là với một thời gian lưu như nhau khi trong dòng lưu thể tồn tại cơ chế khuấy trộn vĩ mô vận tốc phản ứng sẽ lớn hơn và do đó độ chuyển hoá sẽ cao hơn. Ngược lại là với hệ phản ứng có bậc $n < 1$, độ chuyển hoá sẽ cao hơn khi trong dòng tồn tại cơ chế khuấy trộn vi mô.

5.2. Tính toán độ chuyển hoá khi biết thời gian lưu và mức độ khuấy trộn vĩ mô

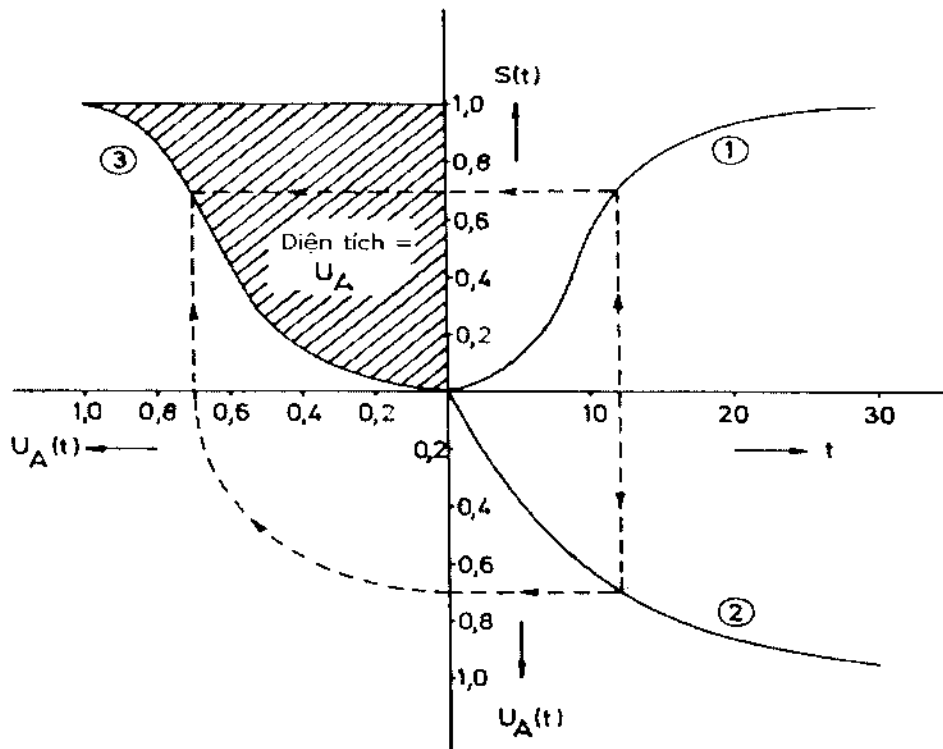
Nếu như biết hàm phân bố thời gian lưu $S(t)$ và mô tả động hoá học của hệ phản ứng, đồng thời chẳng hạn trong thiết bị tồn tại cơ chế khuấy trộn vĩ mô thì độ chuyển hoá U_A của cấu tử A trong phần $dS(t)$ của dòng ra, nghĩa là phần của dòng bao gồm những phần tử có thời gian lưu trong khoảng t và $t + dt$, bằng độ chuyển hoá khi phản ứng tiến hành trong một thiết bị đẩy lý tưởng với thời gian lưu $\tau = t$ cũng như tiến hành trong một thiết bị phản ứng gián đoạn với thời gian phản ứng là t .

Nhưng nếu dòng ra lại bao gồm những dòng mang trong đó hình thức khuấy trộn vĩ mô có thời gian lưu khác nhau thì độ chuyển hoá trung bình được tính:

$$\bar{U}_A = \int_{S=0}^{S=1} U_A(t) \cdot dS(t) = \int_{t=0}^{t=\infty} U_A(t) H(t) dt \quad (4-53)$$

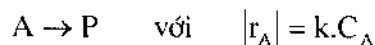
Phương trình (4-53) có thể giải bằng đồ thị (hình 4-12).

Trên hình 4-12, đường cong 1 là đường phân bố thời gian lưu thực nghiệm $S(t)$, đường cong 2 là đường $U_A = f(t)$ thực nghiệm hoặc tính toán. Trên cơ sở 2 đường cong đó, xây dựng đường cong 3 mô tả sự phụ thuộc nhau giữa $S(t)$ và $U_A(t)$. Độ chuyển hoá $\bar{U}_A$ theo phương trình (4-53) chính là diện tích giới hạn bởi đường cong 3 và trục tung.



Hình 4.12: Xác định độ chuyển hoá từ đường cong thời gian lưu thực nghiệm $S(t)$ và quan hệ độ chuyển hoá (tính bằng thực nghiệm)/ thời gian.

Trường hợp $S(t)$ và $U_A(t)$ đều được mô tả bằng những hàm đại số, chẳng hạn trong một thiết bị kiểu khuấy làm việc liên tục xảy ra phản ứng dạng:



và quá trình khuấy trộn tuân theo cơ chế khuấy trộn vĩ mô hoàn toàn, khi đó hàm $S(t)$ chính là phân bố thời gian lưu trong thiết bị khuấy lý tưởng; Độ chuyển hoá (với $|v_A| = 1$) là:

$$U_A(t) = 1 - \frac{C_A}{C_A^0} = 1 - e^{-kt} \quad (4-54)$$

Theo (4-26) đã có:

$$H(t) = \frac{dS(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{cho nên}$$

$$\bar{U}_A = \int_0^{\infty} (1 - e^{-kt}) \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} dt = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (4-55)$$

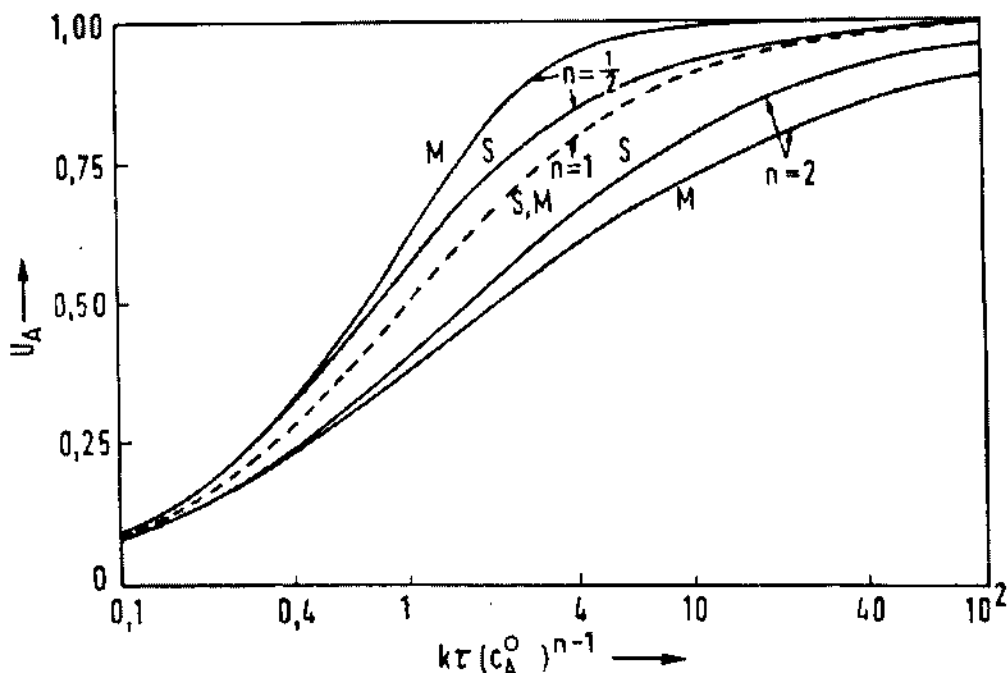
Kết quả này hoàn toàn trùng với độ chuyển hoá tính được trong một thiết bị khuấy lý tưởng không hề kể đến hiệu ứng khuấy trộn vĩ mô như biểu thức (3-165 - chương III). Điều đó cho thấy với phản ứng bậc 1, cơ chế khuấy trộn không ảnh hưởng lên độ chuyển hoá.

Với phản ứng có bậc $n \neq 1$, nghĩa là $|r_A| = k.C_A^n$ độ chuyển hoá trung bình trong thiết bị khuấy lý tưởng với các cơ chế khuấy trộn khác nhau đã được tính và ghi vào bảng sau (bảng 4-1) với giả thiết là $S(t)$ tương ứng với hàm phân bố thời gian lưu của thiết bị khuấy lý tưởng.

Bảng 4-1: Độ chuyển hoá của cấu tử A trong một thiết bị khuấy lý tưởng với các cơ chế khuấy trộn khác nhau

Bậc phản ứng n	Cơ chế khuấy trộn vĩ mô, $U_A =$	Cơ chế khuấy trộn vi mô $U_A =$
0	$\frac{k\tau}{C_A^0} \left(1 - e^{-\frac{C_A^0}{k\tau}} \right)$	$k\tau / C_A^0$ với $\tau \leq C_A^0 / k$ 1 với $\tau \geq C_A^0 / k$
0,5	$\frac{k\tau}{\sqrt{C_A^0}} \left[1 - \frac{k\tau}{2\sqrt{C_A^0}} \left(1 - e^{-2\sqrt{C_A^0}/k\tau} \right) \right]^{a)}$	$\frac{(k\tau)^2}{2.C_A^0} \left(\sqrt{1 + \frac{\phi.C_A^0}{(k\tau)^2}} \right) - 1$
1	$k\tau / (1 + k\tau)$	$k\tau / (1 + k\tau)$
2	$1 + \frac{1}{k\tau C_A^0} . e^{1/k\tau.C_A^0} . E_i \left(-\frac{1}{k\tau C_A^0} \right)^{b)}$	$1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4k\tau C_A^0}}{2k\tau C_A^0}$
a) Cận tích phân ở đây $\tau = 0$ và $\tau = \sqrt{4.C_A^0} / k$ b) E_i là tích phân Euler được định nghĩa: $E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-z}}{z} dz$		

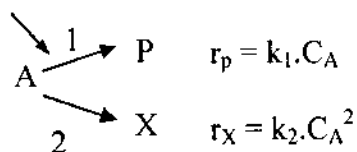
Để có thể nhìn nhận cụ thể hơn các hàm số $\bar{U}_A = f[k\tau(C_A^0)^{n-1}]$ các trường hợp đã ghi trong bảng 4-1, được trình bày trên hình 4-13.



Hình 4-13: Độ chuyển hoá trong 1 thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục tương ứng với đường cong phân bố thời gian lưu $S(t)$ khi tồn tại các cơ chế khuấy trộn khác nhau.
M: khuấy trộn vĩ mô, S: khuấy trộn vĩ mô, n: bậc phản ứng

Hình 4-13 cho thấy rằng độ chuyển hoá của những hệ phản ứng có bậc $n \neq 1$ phụ thuộc nhiều vào cơ chế khuấy trộn. Chẳng hạn với phản ứng bậc $n = 2$, với $k\tau.C_A^0 = 10$ với cơ chế khuấy trộn vĩ mô, $U_A = 0,78$, ngược lại với cơ chế khuấy trộn vĩ mô, $U_A = 0,72$.

Mức độ khuấy trộn vĩ mô cũng ảnh hưởng không nhỏ lên hiệu suất sản phẩm mong muốn của hệ phản ứng phức tạp. Chẳng hạn có hệ phản ứng



Xảy ra trong một thiết bị phản ứng khuấy lý tưởng, làm việc liên tục và có thời gian lưu như nhau thì rõ ràng theo đồ thị hình 4-13, với cơ chế khuấy trộn vĩ mô phản ứng bậc 2 sẽ có độ chuyển hoá thấp hơn và như vậy sẽ có lợi hơn cho việc tạo thành sản phẩm mong muốn P; Khi thời gian lưu tăng lên vô hạn, thậm chí có thể nhận được sản phẩm P tinh khiết.

Ví dụ 4-2: Có phản ứng $A \rightarrow P$, theo quy luật động học bậc 1 với $k = 0,1.s^{-1}$ và $\tau = 10s$. Hãy tính độ chuyển hoá trung bình $\bar{U}_A$ khi xem trong hệ tồn tại cơ chế khuấy trộn vĩ mô hoàn toàn.

a. Khi quá trình tiến hành trong một thiết bị đẩy lý tưởng (phương trình 4-54) trong đó $t = \tau$.

b. Khi quá trình tiến hành trong một thiết bị kiểu ống chảy dòng (phương trình 4-53) có để ý đến phương trình (4-54) và (4-31).

c. Khi quá trình xảy ra trong thiết bị kiểu ống thực theo phương trình (4-53), có để ý đến phương trình (4-54) và sử dụng kết quả thực nghiệm về đường cong $S(t)$ theo ví dụ trên.

d. Khi quá trình tiến hành trong một thiết bị kiểu khuấy theo phương trình (3-165) và (4-55).

BÀI GIẢI:

a. Thiết bị đẩy lý tưởng $\bar{U}_A = 1 - e^{-k\tau} = 0,63$

b. Thiết bị kiểu ống chảy dòng: $\bar{U}_A = \int_{\tau/2}^{\infty} (1 - e^{-k\tau}) \frac{\tau^2}{2t^3} dt$

Cận dưới của tích phân này không phải là “0” mà là $\tau/2$, cho nên:

$$\bar{U}_A = 50 \cdot \int_{\tau/2}^{\infty} (1 - e^{-0,1\tau}) \frac{dt}{t^3} = 0,52$$

c. Thiết bị kiểu ống thực: Tính theo phương pháp đồ thị như đã trình bày ở hình 4-11. Diện tích phần được gạch chéo tương ứng với giá trị $\bar{U}_A = 0,61$.

d. Thiết bị kiểu khuấy lý tưởng:

$$\bar{U}_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = 0,5$$

5.3. Tính toán độ chuyển hoá theo mô hình phân tán

Ở đây ta tính độ chuyển hoá trong một thiết bị kiểu ống, liên tục, ổn định trong đó có quá trình khuấy trộn dọc trục với hệ số là D_{ax} , vận tốc dòng trung bình là $\bar{w}$ và không đổi trong suốt chiều dài thiết bị. Khi đó cân bằng chất cho cấu tử i sẽ là:

$$0 = -\bar{w} \cdot \frac{dC_i}{dz} + D_{ax} \cdot \frac{d^2 C_i}{dz^2} + \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (4-56)$$

giả sử trong hệ chỉ xảy ra một phản ứng hoá học với quy luật động học bậc nhất (nghĩa là $i = A$, $v_A = -1$ và $\sum_j v_{ij} \cdot r_j = -kC_A$ thì:

$$0 = -\bar{w} \cdot \frac{dC_A}{dz} + D_{ax} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} - kC_A \quad (4-57)$$

Nếu như không tồn tại hiện tượng khuấy trộn dọc trục trước ($z < 0$) và sau thiết bị phản ứng ($z > L$), thì sự giảm nồng độ C_A^o ngay tại $z = 0$ chính phải bằng quá trình khuếch tán dọc trục, nghĩa là tại $z = 0$ ta có:

$$\bar{w}(C_A^o - C_A) = -D_{ax} \cdot \frac{dC_A}{dz} \quad (4-58)$$

Tương tự như vậy tại $z = L$

$$\bar{w}(C_A^E - C_A) = -D_{ax} \cdot \frac{dC_A}{dz} \quad (4-59)$$

Cũng phải thấy rằng dọc theo chiều dài z của thiết bị nồng độ cấu tử A giảm do chuyển hoá hoá học, nghĩa là $\frac{dC_A}{dz} < 0$, nghĩa là ở vế trái của đẳng thức (4-59) phải có $C_A^E > C_A$ tại $z = L$; điều mà về phương diện vật lý không thể chấp nhận được (nồng độ chất A ra khỏi thiết bị lại lớn hơn nồng độ chất A trong thiết bị). Vì vậy, điều kiện biên đúng đắn của bài toán phải là:

$$\frac{dC_A}{dz} = 0 \text{ tại } z = L \quad (4-60)$$

$$\text{Đặt } C_A^* = C_A / C_A^o \quad (4-61)$$

$$z^* = z/L \quad (4-62)$$

Ta có:

$$0 = -\frac{dC_A^*}{dz^*} + \frac{D_{ax}}{\bar{w}L} \cdot \frac{d^2 C_A^*}{dz^{*2}} - \frac{kL}{\bar{w}} \cdot C_A^* \quad (4-63)$$

$$\text{với: } 1 - C_A^* = -\frac{D_{ax}}{\bar{w}L} \cdot \frac{dC_A^*}{dz^*} \text{ tại } z^* = 0 \quad (4-64)$$

$$\frac{dC_A^*}{dz^*} = 0 \text{ tại } z^* = 1 \quad (4-65)$$

Các đại lượng $\frac{\bar{w}L}{D_{ax}}$ và $\frac{kL}{\bar{w}}$ là những đại lượng không thứ nguyên và là những thông số đặc trưng cho hệ. Như đã biết $\frac{\bar{w}L}{D_{ax}}$ chính là chuẩn số Bodenstein, đặc trưng cho tương quan giữa vận tốc vận tải do đối lưu và do khuấy trộn dọc trục. Còn đại lượng

$$Da_1 = \frac{kL}{\bar{w}} = k\tau \quad (4-65a)$$

chính là chuẩn số Damkoehler I, đặc trưng cho quan hệ giữa vận tốc phản ứng hoá học và vận tốc của quá trình vận tải do đối lưu. Ta có phương trình cân bằng chất (4-56) bây giờ là:

$$0 = -\frac{dC_A^*}{dz^*} + \frac{1}{Bo} \cdot \frac{d^2 C_A^*}{dz^{*2}} - Da_1 \cdot C_A^* \quad (4-66)$$

với $1 - C_A^* = \frac{1}{Bo} \cdot \frac{dC_A^*}{dz^*}$ tại $z^* = 0$ (4-67)

$$\frac{dC_A^*}{dz^*} = 0 \text{ tại } z^* = 1 \quad (4-68)$$

Nghiệm của phương trình này là:

$$C_A^* = \frac{-2(1-\beta)e^{Bo(1-\beta)/2} \cdot e^{Bo(1+\beta)z^*/2} + 2(1+\beta)e^{Bo(1+\beta)/2} e^{Bo(1-\beta)z^*/2}}{(1+\beta)^2 \cdot e^{Bo(1+\beta)/2} - (1-\beta)^2 \cdot e^{Bo(1-\beta)/2}} \quad (4-69)$$

trong đó: $\beta = \sqrt{1 + \frac{4Da_1}{Bo}}$ (4-70)

Biểu thức (4-69) mô tả phân bố nồng độ trong một thiết bị kiểu ống trong đó xảy ra quá trình khuấy trộn dọc trục và xảy ra phản ứng hoá học không thuận nghịch bậc nhất.

Tại $z^* = 1$ nghĩa là ở đầu ra của thiết bị ta có:

$$C_A^{*E} = \frac{C_A^E}{C_A^o} = 1 - U_A = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 \cdot e^{Bo(1+\beta)/2} - (1-\beta)^2 \cdot e^{Bo(1-\beta)/2}} \quad (4-71)$$

Ví dụ 4-3: Các dữ liệu giống như ở ví dụ 4-2 và khẳng định rằng, phân bố thời gian lưu $S(t)$ bằng thực nghiệm đã có, được mô tả rất tốt bằng mô hình khuếch tán nếu như lấy giá trị của chuẩn số Bodenstein là $Bo = 9,216$. Hãy tính độ chuyển hoá của một phản ứng bậc nhất với $k = 0,1.s^{-1}$; thời gian lưu trung bình $\tau = 10$ s.

GIẢI:

Theo phương trình (4-65a) tính được $Da_1 = 1$.

Do đó theo phương trình (4-70):

$$\beta = \sqrt{1 + \frac{4.1}{9,216}} = 1,1975$$

Từ phương trình (4-71) có:

$$\frac{C_A^E}{C_A^o} = 1 - U_A = \frac{4.1,1975}{4,829 \cdot e^{0,9101} - 0,039 \cdot e^{-10,1261}} = 0,399$$

Do đó $U_A = 1 - 0,399 = 0,601$.

Trên hình (4-10) cho thấy đường cong phân bố thời gian lưu $S(t)$ gắn với một hệ thống gồm 5 thiết bị khuấy ghép nối tiếp. Thời gian lưu trung bình trong mỗi thiết bị sẽ là $\tau = 2$ s. Độ chuyển hoá U_A tính theo mô hình dãy hộp sẽ là:

Chương 5

CƠ SỞ TÍNH TOÁN CÁC QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CHO CÁC HỆ DỊ THỂ

I. ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC DỊ THỂ (MACRO KINETIC)

1.1. Khái niệm chung

Các quá trình chuyển hóa hoá học trong một hệ thống gồm nhiều pha luôn là sự kết hợp của các phản ứng hoá học và các quá trình vận tải vật lý (vận tải chất và vận tải năng lượng).

Chẳng hạn trong quá trình làm sạch CO_2 trong khí tổng hợp nhờ monoetanolamin ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ - một base mạnh), để cho phản ứng xảy ra trong monoetanolamin thì rõ ràng trước hết CO_2 phải được vận tải từ pha khí vào pha lỏng. Trong trường hợp phản ứng trong pha lỏng xảy ra rất nhanh, vận tốc chung của quá trình làm sạch chỉ phụ thuộc vào vận tốc vận tải CO_2 từ pha khí vào trong pha lỏng. Ngược lại, khi vận tốc phản ứng hoá học lại rất chậm, thì chính bản thân nó quyết định vận tốc chung của quá trình. Trong thực tiễn công nghiệp có ý nghĩa nhất là các quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia các pha. Chính tên gọi các quá trình phản ứng dị thể là để chỉ các quá trình xảy ra trên ranh giới pha đó. Người ta phân biệt ra 2 loại quá trình dị thể: một là, tất cả các chất phản ứng đều ở trong môi trường liên tục (pha khí hay pha lỏng) còn phản ứng thì xảy ra trên bề mặt xúc tác rắn. Đó là các phản ứng *xúc tác dị thể* (tổng hợp amoniac, tổng hợp metanol, oxy hoá SO_2 , cracking xúc tác các hydrocarbon dầu mỏ...). Hai là, các chất phản ứng được phân bố trong các pha khác nhau (pha rắn-pha phân tán và pha khí-pha liên tục và phản ứng xảy ra cả trong các pha rắn và trong pha khí (ví dụ phản ứng đốt quặng pirit để sản xuất SO_2 , phản ứng đốt cháy than cốc trong lò cao, phản ứng hoà tan các muối, oxyd trong dung dịch kiềm, hay dung dịch axit...) và trong phạm vi giáo trình này 2 loại hình quá trình hoá học dị thể đã nêu ở trên được chia ra *quá trình phản ứng xúc tác dị thể và phản ứng dị thể không xúc tác*.

Nói chung, một phản ứng hoá học xảy ra trên bề mặt xúc tác xốp khi pha liên tục chứa các cấu tử phản ứng bao gồm các giai đoạn như sau:

1. Vận tải các chất phản ứng từ dòng liên tục qua lớp biên trên bề mặt ngoài của phần tử xúc tác.
2. Vận tải các chất phản ứng nhờ khuếch tán đến bề mặt bên trong của phần tử xúc tác.

3. Hấp phụ hóa học một hay nhiều cấu tử phản ứng lên bề mặt bên trong của xúc tác.
4. Phản ứng giữa các phân tử chất phản ứng đã bị hấp phụ trên bề mặt trong của xúc tác hay phản ứng giữa phân tử đã bị hấp phụ với phân tử trong dòng khí để tạo thành sản phẩm của phản ứng.
5. Nhả hấp phụ sản phẩm phản ứng.
6. Vận tải sản phẩm phản ứng từ bề mặt trong của xúc tác ra bề mặt ngoài của phân tử thông qua khuếch tán qua hệ thống mao quản.
7. Vận tải sản phẩm phản ứng từ ranh giới pha (bề mặt ngoài xúc tác) vào trong dòng liên tục.

Trong điều kiện ổn định, vận tốc của tất cả các giai đoạn phải bằng nhau. Các giai đoạn 1, 2, 6 và 7 thuần túy là những quá trình vật lý. Đối với những phân tử xúc tác rắn không xốp, các quá trình hấp phụ hoá học, phản ứng hoá học và khử hấp phụ chỉ tiến hành trên bề mặt ngoài của phân tử rắn. Các giai đoạn 2, 6 sẽ không xảy ra.

Vận tốc của quá trình chuyển hoá hóa học trên bề mặt xúc tác ít nhiều chịu ảnh hưởng của vận tốc quá trình vận tải nguyên liệu (chất phản ứng) đến vùng phản ứng, cũng như của quá trình vận tải sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng. Mặt khác vận tốc phản ứng hoá học lại phụ thuộc vào nhiệt độ của bề mặt phản ứng và chính nhiệt độ của phân tử xúc tác lại phụ thuộc vào quá trình truyền nhiệt giữa phân tử xúc tác và dòng khí cho nên nhiều khi vận tốc của quá trình phản ứng dị thể lại hoàn toàn bị *quyết định bởi quá trình vận tải nhiệt*. Với các phản ứng không xúc tác, quá trình hoàn toàn tương tự có điều ở đây cấu trúc, hình dạng và thành phần của vật thể rắn sẽ thay đổi liên tục theo tiến trình phản ứng.

Tóm lại vận tốc của một quá trình hoá học dị thể là *sự kết hợp của vận tốc phản ứng hoá học và vận tốc các quá trình vận tải vật lý*. Ở những trường hợp đặc biệt có thể chỉ giai đoạn này hoặc là giai đoạn khác quyết định vận tốc chung của quá trình. Sự kết hợp giữa động hóa học và động học của các quá trình vận tải vật lý đó được Frank-Kamenetsky gọi là Macrokinetic (tức là vận tốc của quá trình chuyển hoá hóa học có kể đến ảnh hưởng của các quá trình vận tải vật lý).

Cũng phải đề cập đến loại hình phản ứng giữa nhiều pha rắn với nhau là các phản ứng điển hình trong công nghệ vật liệu silicat: sản xuất gốm sứ, xi măng,.... Trong các hệ phản ứng đó các quá trình khuếch tán chiếm một vị trí rất quan trọng, trong đó bao gồm khuếch tán trong nội bộ một pha rắn, khuếch tán bề mặt dọc theo các bề mặt tiếp xúc theo các ranh giới giữa các cấu trúc tinh thể và các quá trình khuếch tán đó chồng chéo lên các phản ứng hoá học làm cho việc nghiên cứu động học của các quá trình hóa học giữa các pha rắn rất khó có thể định lượng được.

1.2. Vận tốc hiệu dụng của phản ứng hoá học

Để tính toán cân bằng chất và cân bằng nhiệt khi tính toán thiết bị phản ứng hoá học dị thể, thường người ta sử dụng *đại lượng vận tốc hiệu dụng* hoặc vận tốc chuyển hoá của phản ứng hoá học dị thể trong một đơn vị thể tích của không gian phản ứng, giống như ở các quá trình đồng thể.

Vì hệ là dị thể cho nên phân tố thể tích phải xét không thể nhỏ bất kì, điều này có thể thấy rõ, chẳng hạn ở một lớp xúc tác tĩnh hoặc trong một thiết bị phản ứng lỏng -khí kiểu sủi bọt: trong một phân tố thể tích không gian phản ứng phải chứa những bề mặt phân chia pha. Vì vậy phân tố thể tích cần xét ở trong hệ dị thể phải đủ lớn chẳng hạn với một phản ứng trên bề mặt xúc tác giữa những cấu tử trong pha liên tục ít nhất phân tố thể tích đó phải bằng *một phần tử xúc tác*. Như vậy, ở vận tốc hiệu dụng của quá trình hoá học dị thể trong một đơn vị thể tích, ngoài phản ứng hoá học còn có cả các quá trình vật lý. Vận tốc hiệu dụng xác định được trong một phân tố thể tích đủ lớn đó sẽ được dùng để tính toán trong các phương trình cân bằng chất và phương trình cân bằng năng lượng như là vận tốc của quá trình tại một điểm trong hệ. Chấp nhận sự gần đúng đó chính là dựa trên giả thiết xem một lớp hạt phân tán trong pha liên tục như là một môi trường liên tục- vì vậy trong tính toán vận tốc hiệu dụng của quá trình, các hệ số truyền nhiệt và hệ số chuyển khối được sử dụng, là những *giá trị trung bình* trong một không gian nhất định.

Để tính toán vận tốc hiệu dụng của phản ứng ta xét một ví dụ:

Chẳng hạn có phản ứng chuyển hóa cấu tử A thành cấu tử B (dạng khí) xảy ra trên bề mặt ngoài của vật thể rắn, không xốp, như là chất xúc tác:



Vì xem vật thể rắn là không xốp và giả thiết rằng các giai đoạn hấp phụ, phản ứng hoá học trên bề mặt và nhả hấp phụ tuân theo một qui luật động học bậc n nào đó, quá trình tổng thể vì vậy chỉ bao gồm 3 giai đoạn:

- 1-Vận tải chất phản ứng A đến bề mặt xúc tác.
- 2-Phản ứng hoá học trên bề mặt (tất nhiên đã kể cả hấp phụ, nhả hấp phụ,...).
- 3-Vận tải sản phẩm B từ bề mặt vào dòng khí.

Nếu vận tốc phản ứng không bị ảnh hưởng bởi nồng độ cấu tử B trong 3 giai đoạn trên ta cũng chỉ cần chú ý đến giai đoạn 1 và 2.

Mật độ dòng cấu tử A được vận tải đến bề mặt ngoài xúc tác là

$$j_A = \beta \cdot (C_{A,F} - C_{A,S}) \quad (5.2)$$

trong đó:

$$[j] = \text{mật độ dòng } [\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}].$$

[β] hệ số cấp khối [m/s].

$C_{A,F}$, $C_{A,S}$ nồng độ cấu tử A trong dòng khí và trên bề mặt xúc tác [mol/m³].

Ta định nghĩa vận tốc phản ứng tính trên một đơn vị diện tích bề mặt ngoài của xúc tác là:

$$r_s = k_s \cdot C_{A,S}^n \quad (5.3)$$

trong đó:

k_s : là hằng số vận tốc phản ứng tính trên một đơn vị diện tích bề mặt ngoài của xúc tác;

$C_{A,S}$: nồng độ cấu tử A trên bề mặt xúc tác;

n : bậc phản ứng.

Khi quá trình xảy ra ổn định phải có:

$$j_A = |v_A| r_s \quad (5.3)$$

Với phản ứng bậc 1 và với $|v_A| = 1$ ta có:

$$\beta \cdot (C_{A,P} - C_{A,S}) = k_s \cdot C_{A,S} \quad (5.4)$$

$$C_{A,S} = \frac{\beta}{k_s + \beta} \cdot C_{A,F} \quad (5.5)$$

Từ biểu thức (5.5) cho thấy rằng nếu $k_s \gg \beta$ nghĩa là giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình là giai đoạn vận tải, thì $C_{A,S} \ll C_{A,F}$ cũng có nghĩa là $C_{A,S} \approx 0$ ngược lại $k_s \ll \beta$ (giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình là phản ứng hoá học trên bề mặt) thì $C_{A,S} \approx C_{A,P}$.

Phân bố nồng độ của cấu tử A trong vùng lân cận hạt xúc tác có thể biểu diễn trên hình 5-1.

Đem thay phương trình (5.5) vào (5.3) với phản ứng bậc 1 ta thu được:

$$(r_{eff})_S = \frac{k_s \cdot \beta}{k_s + \beta} \cdot C_{A,F} = \frac{C_{A,F}}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{\beta}} = \frac{C_{A,F}}{W_R + W_D} \quad (5.6)$$

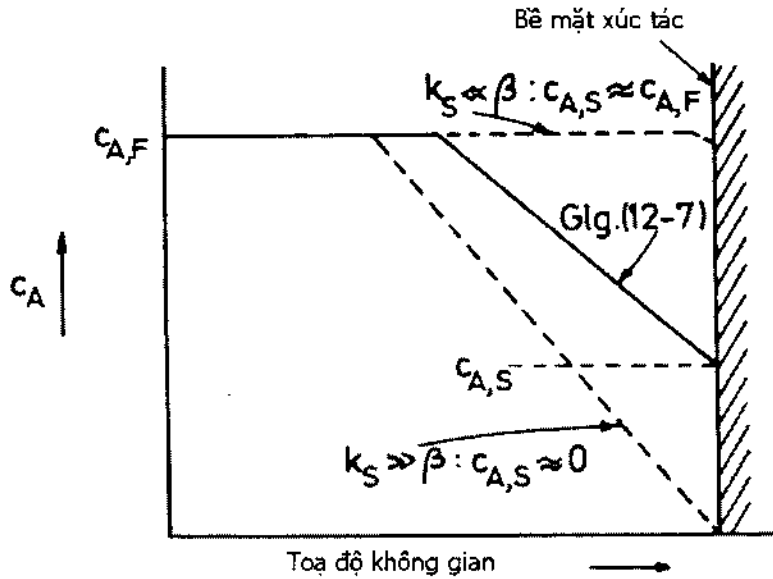
$\frac{1}{k_s} = W_R$ và $\frac{1}{\beta} = W_D$: gọi là trở lực của phản ứng hoá học và trở lực của quá trình cấp khối.

Với phản ứng bậc 2, $|v_A| = 1$ tương tự như trên ta có:

$$C_{A,S} = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4 \cdot k_s \cdot \beta \cdot C_{A,S}}}{2 \cdot k_s} \quad (5.7)$$

Thay vào phương trình (5.3) ta có :

$$(r_{\text{eff}})_s = \beta(C_{A,S} + \frac{\beta}{2.k_s} - \sqrt{\frac{\beta^2}{4.k_s^2} + \frac{\beta}{k_s} C_{A,F}}) \quad (5.8)$$



Hình 5.1: Phân bố nồng độ trong vùng lân cận bề mặt tiếp xúc giữa phần tử pha rắn và dòng liên tục.

Nếu gọi $S_{V,R}$ là diện tích bề mặt ngoài của một đơn vị thể tích không gian phản ứng (thể tích lớp các phần tử xúc tác) thì vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị thể tích không gian phản ứng sẽ là:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = (r_{\text{eff}})_s \frac{S}{V_R} = (r_{\text{eff}})_s \cdot S_{V_R} \quad (5.9)$$

Và gọi $S_{m,s}$ là diện tích bề mặt ngoài của một đơn vị khối lượng xúc tác, thì:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = (r_{\text{eff}})_s \cdot S_{m,s} \cdot \rho_l \quad (5.10)$$

Trong đó ρ_l là khối lượng riêng lớp của xúc tác $\rho_l = \frac{m_s}{V_R}$ với m_s là khối lượng và V_R là thể tích của lớp xúc tác (vật liệu rắn) cũng có thể viết phương trình (5.10) ở dạng sau:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = (r_{\text{eff}})_s \cdot S_{m,s} \cdot \rho_b (1 - \epsilon) \quad (5.11)$$

Với ρ_b là khối lượng riêng biểu kiến của xúc tác tức là khối lượng riêng kể cả độ xốp bên trong của xúc tác và ϵ là độ xốp của lớp xúc tác:

$$\epsilon = \frac{V_F}{V_F + V_S} \quad (5.12)$$

Trong đó: V_F là thể tích không gian rỗng trong lớp tức là thể tích của pha liên tục và V_S là thể tích xúc tác rắn trong không gian thiết bị phản ứng. Với các phản ứng xúc tác dị thể, thường tính vận tốc hiệu dụng trên một đơn vị khối lượng xúc tác:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = (r_{\text{eff}})_{m_s} \cdot \rho_l = (r_{\text{eff}})_s \cdot S_{m_s} \cdot \rho_l \quad (5.13)$$

1.3. Các phản ứng dị thể trên bề mặt tiếp xúc giữa vật thể rắn và dòng liên tục

Các phản ứng dị thể khí- rắn có thể chia ra thành các nhóm: phản ứng dị thể xúc tác và phản ứng dị thể không xúc tác.

Với các phản ứng dị thể xúc tác, nói chung xúc tác rắn không thay đổi cả về thành phần, cấu trúc...trong suốt quá trình, ngược lại ở các phản ứng dị thể không xúc tác, pha rắn là một cấu tử phản ứng và do đó độ lớn, cấu trúc xốp, thành phần của nó thay đổi liên tục trong thời gian phản ứng.

Trong một không gian nào đó, chẳng hạn một bình chứa dạng trụ thẳng đứng, có những phần tử vật liệu rắn với kích thước nhất định và một dòng liên tục đi từ dưới lên, thì các phần tử rắn sẽ tồn tại trong không gian đó ở những trạng thái khác nhau, tùy thuộc vào vận tốc của dòng liên tục:

Khi vận tốc dòng liên tục nhỏ, các phần tử rắn nằm yên và hình thành một lớp không chuyển động (lớp tĩnh).

Khi vận tốc dòng liên tục tăng lên vượt quá một giá trị tới hạn nào đó, tuy nhiên vẫn còn thấp hơn vận tốc rơi tự do của phần tử, các phần tử rắn sẽ chuyển động một cách linh động liên tục nhưng không bị đẩy ra ngoài bình chứa. Trạng thái đó của lớp phần tử rắn trong dòng liên tục giống trạng thái của một chất lỏng đang sôi và cũng có những đặc trưng vật lý như chất lỏng sôi. Trạng thái đó, lớp xốp được hình thành gọi là *lớp tầng sôi*.

Trong khi với những phản ứng dị thể trong các lớp phần tử rắn lớp tĩnh để tránh tổn thất áp lực, thường các phần tử rắn có kích thước đủ lớn, khoảng vài ba millimet đến vài ba centimet, thì ở lớp tầng sôi, các phần tử rắn đủ nhỏ (10-200 μm), bởi vì tổn thất áp lực trong lớp tầng sôi là rất thấp và do đó sẽ làm tăng đáng kể bề mặt tiếp xúc pha giữa các phần tử phân tán và dòng liên tục.

Trong các hệ phản ứng dị thể vận tốc hiệu dụng của quá trình chịu ảnh hưởng rất lớn và đôi khi hoàn toàn được quyết định bởi các quá trình vận tải, vì vậy trong tính toán thiết bị phản ứng các yếu tố vận tải đóng một vai trò rất quan trọng. Sau đây ta phân biệt quá trình vận tải bên ngoài và bên trong.

1.3.1. Quá trình vận tải bên ngoài ở các phản ứng dị thể

Có thể định nghĩa quá trình vận tải bên ngoài là những quá trình vận tải được thực hiện ngoài không gian phản ứng hoá học, xảy ra ngay trên bề mặt của vật thể rắn.

Động lực của quá trình vận tải bên ngoài của một cấu tử là chênh lệch giữa nồng độ trong dòng chuyển động của pha liên tục và nồng độ của nó trên bề mặt ngoài phần tử chất rắn. Độ lớn của sự chênh lệch đó lại phụ thuộc vào hằng số vận tốc phản ứng hoá học trên bề mặt phần tử rắn k_s và phụ thuộc vào hệ số cấp khối β , mà hệ số cấp khối β , như đã biết lại phụ thuộc vào chế độ thuỷ lực của pha liên tục. Ta đã có (phương trình 5.5) trong trường hợp phản ứng bậc 1 trên bề mặt xúc tác:

$$C_{A,F} - C_{A,S} = \frac{k_s}{k_s + \beta} \cdot C_{A,F} \quad (5.14)$$

Trong trường hợp quá trình vận tải quyết định vận tốc chung của quá trình tổng thể ($k_s \gg \beta$), vận tốc hiệu dụng của phản ứng sẽ là:

$$(r_{\text{eff}})_S = \beta \cdot C_{A,F} \quad (5.15)$$

Mặt khác khi $k_s \ll \beta$, nghĩa là giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình là phản ứng hoá học thì:

$$(r_{\text{eff}})_S = \beta \cdot C_{A,F} \approx k_s \cdot C_{A,F} \quad (5.16)$$

Về nguyên lý, mọi phản ứng hoá học đều kèm theo hiệu ứng nhiệt cho nên trong quá trình phản ứng, nhiệt lượng sinh ra trên bề mặt xúc tác (vật thể rắn) (trường hợp phản ứng toả nhiệt) phải được vận tải vào dòng khí và ngược lại khi phản ứng thu nhiệt, phải được cấp nhiệt từ dòng khí lên bề mặt xúc tác. Động lực của quá trình truyền nhiệt đó là chênh lệch nhiệt độ giữa dòng chuyển động của môi trường liên tục và bề mặt vật rắn. Độ lớn của sự chênh lệch nhiệt độ đó lại phụ thuộc vào hệ số cấp nhiệt α giữa lưu thể và vật rắn phụ thuộc vào hằng số vận tốc phản ứng k_s và vào hiệu ứng nhiệt $\Delta_R H$ của phản ứng hoá học. Ngoài ra nó còn phụ thuộc vào hệ số cấp khối β và nồng độ các chất phản ứng trong lưu thể (xem thêm mục trên).

Với các phản ứng thu nhiệt, nhiệt độ trên bề mặt vật thể rắn luôn luôn nhỏ hơn nhiệt độ trong dòng khí, do đó vận tốc hiệu dụng sẽ nhỏ hơn vận tốc tính được theo nhiệt độ đo được trong dòng khí. Ngược lại với phản ứng toả nhiệt nhiệt độ trên bề mặt vật rắn luôn luôn cao hơn nhiệt độ trong dòng khí cho nên vận tốc hiệu dụng thực có thể cao hơn hay thấp hơn vận tốc tính được tương ứng với nhiệt độ và nồng độ trong dòng chất khí.

Sự kết hợp giữa phản ứng hoá học và các quá trình vận tải là cơ sở cho việc tính toán vận tốc hiệu dụng của quá trình và do đó cho việc tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng hoá học. Tất nhiên cũng có thể dùng phương pháp khác là đo trực tiếp vận tốc hiệu dụng của quá trình bằng thực nghiệm. Tuy nhiên, thực nghiệm xác định vận tốc hiệu dụng của quá trình không phải là không có nhược điểm: Chẳng hạn một phản ứng không thuận nghịch bậc 2 như trên đã xét (phương trình 5.8 và 5.9) vận tốc hiệu dụng của phản ứng là:

$$(r_{\text{eff}})_{v_R} = \frac{\beta^2 \cdot S_{v_R}}{4 \cdot k_s} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4 \cdot k_s}{\beta} \cdot C_{A,F}} \right)^2 \quad (5.17)$$

nếu như có trường hợp $4k_s C_{A,F}/\beta \ll 1$ thì về phương diện toán học nếu như $\psi \ll 1$ thì $\sqrt{1+2\psi} \approx 1 + \psi$, có thể viết:

$$\sqrt{1 + 2 \cdot \frac{2 \cdot k_s}{\beta} \cdot C_{A,F}} \approx 1 + \frac{2 \cdot k_s}{\beta} C_{A,F} \quad \text{và do đó}$$

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = S_{V_R} k_s C_{A,F}^2 \quad (5.18)$$

Nghĩa là vận tốc hiệu dụng của quá trình $(r_{\text{eff}})_{V_R}$ được quyết định bởi vận tốc phản ứng trên bề mặt và có bậc 2 đối với nồng độ cấu tử A trong dòng khí $C_{A,F}$. Ngược lại nếu như $4k_s C_{A,F}/\beta \gg 1$ thì từ phương trình 5.17 ta có:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = S_{V_R} \cdot \beta \cdot C_{A,F} \quad (5.19)$$

Nghĩa là vận tốc hiệu dụng của quá trình về thực chất là vận tốc của quá trình cấp khối (vận tải) cấu tử A đến bề mặt xúc tác và phụ thuộc tuyến tính vào $C_{A,F}$. Trường hợp này nếu xác định vận tốc hiệu dụng của quá trình bằng thực nghiệm, người ta sẽ hoàn toàn không chú ý đến ảnh hưởng của quá trình vận tải và đi đến một kết luận sai là phản ứng có bậc 1 và kết quả thực nghiệm lại không phải là tính được hằng số vận tốc k_s mà lại là hệ số cấp khối β .

1.3.2. Ảnh hưởng của vận tải bên ngoài đến nhiệt độ trên bề mặt vật thể rắn

Trong các biểu thức tính vận tốc hiệu dụng của quá trình dị thể (phương trình (5.6) hay (5.8), hằng số vận tốc phản ứng k_s phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình Arrhenius :

$$k_s = (k_0)_s \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (5.20)$$

Trong đó E là năng lượng hoạt hoá của phản ứng và T_s là nhiệt độ tuyệt đối trên bề mặt vật rắn (vùng phản ứng). Ta xem xét vận tốc phản ứng cũng như quá trình truyền nhiệt và chuyển khối bên ngoài ảnh hưởng như thế nào lên nhiệt độ của bề mặt vật thể rắn.

Chẳng hạn có phản ứng



phản ứng có bậc 1 với nồng độ của cấu tử A và xuất phát từ (5.6) và (5.20) ta có vận tốc hiệu dụng của phản ứng là :

$$(r_{\text{eff}})_s = \frac{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot \beta}{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} + \beta} \cdot C_{A,F} \quad (5.22)$$

Khác với hằng số vận tốc phản ứng hoá học, hệ số cấp khối $\beta = D/\delta$ phụ thuộc rất ít vào nhiệt độ : hệ số khuếch tán D tỷ lệ thuận với khoảng $T^{1.5}$, chiều dày lớp biên δ tỷ lệ

ngược với $R_c^{0.8}$ và $(R_c = wd/v)$ cho nên tỷ lệ thuận với độ nhớt $v^{0.8}$ còn độ nhớt động lực v tăng tỷ lệ thuận với $T^{1.2}$ như vậy β chỉ tỷ lệ thuận với $T^{0.3}$ nghĩa là phụ thuộc rất ít vào nhiệt độ cho nên ta bỏ qua sự phụ thuộc đó của hệ số cấp khối vào nhiệt độ.

Nhiệt lượng toả ra do phản ứng trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích là:

$$\begin{aligned} (\dot{Q}_R)_{V_R} &= (r_{eff})_s \cdot S_{V_R} (-\Delta_R H) = \\ &= \frac{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot \beta}{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} + \beta} \cdot C_{A,F} \cdot S_{V_R} (-\Delta_R H) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Nhiệt lượng truyền từ bề mặt vật thể rắn vào dòng khí là :

$$(\dot{Q}_U)_{V_R} = \alpha \cdot S_{V_R} \cdot (T_S - T_F) \quad (5.24)$$

Trong đó T_F là nhiệt độ của dòng khí. Trong trường hợp quá trình ổn định ta phải có:

$$(\dot{Q}_U)_{V_R} = (\dot{Q}_R)_{V_R} \quad (5.25)$$

Nghĩa là:

$$\underbrace{\alpha(T_S - T_F)}_{(\dot{Q}_U)_s} = \underbrace{\frac{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot \beta}{(k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} + \beta} \cdot C_{A,F} \cdot (-\Delta_R H)}_{(\dot{Q}_R)_s} \quad (5.26)$$

$(\dot{Q}_U)_s, (\dot{Q}_R)_s$: là nhiệt lượng truyền đi từ một đơn vị bề mặt vật rắn và nhiệt lượng sinh ra do phản ứng hoá học trên đơn vị diện tích bề mặt đó trong một đơn vị thời gian. Với vùng T_s thấp có thể $\beta \gg (k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}}$ và có:

$$\alpha \cdot (T_S - T_F) = (k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot (-\Delta_R H) \cdot C_{A,F} \quad (5.27)$$

Nghĩa là nhiệt độ bề mặt vật rắn trong trường hợp này chỉ chịu ảnh hưởng của vận tốc phản ứng hoá học.

Ở vùng nhiệt độ bề mặt cao thì $\beta \ll (k_0)_s \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}}$, cho nên theo (5.26) ta có:

$$\alpha \cdot (T_S - T_F) = \beta \cdot (-\Delta_R H) \cdot C_{A,F} \quad (5.28)$$

Nghĩa là nhiệt độ bề mặt vật rắn ở đây không phụ thuộc tốc độ phản ứng mà chỉ phụ thuộc vào quá trình vận tải chất.

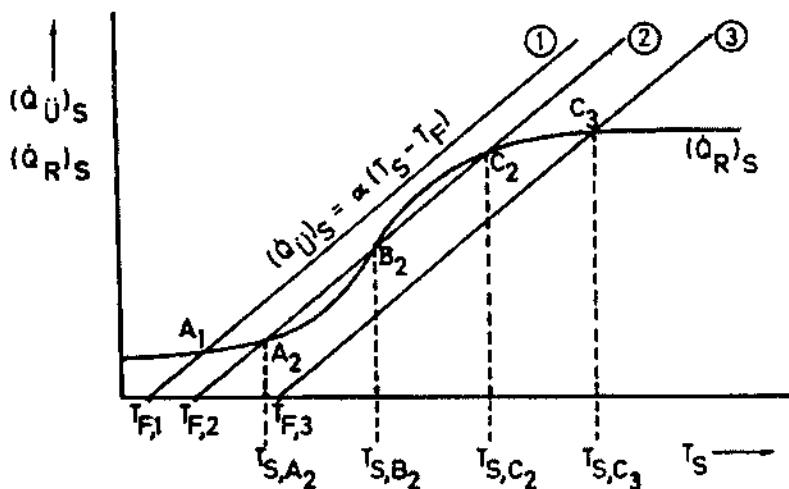
Ta biểu diễn vế phải và vế trái của phương trình (5.26) lên đồ thị với $(\dot{Q}_U)_s, (\dot{Q}_R)_s$ là những hàm số của nhiệt độ bề mặt vật thể rắn T_s , ta được cho quá trình tải nhiệt khỏi bề mặt

vật rắn là những đường thẳng với độ dốc α , và cắt trục hoành những đoạn $T_S = T_F$. Vế phải của phương trình (5.26) biểu diễn $(\dot{Q}_R)_S$ là một đường cong dạng chữ S mô tả nhiệt tạo thành do phản ứng, hoành độ của các điểm cắt nhau của hai đường cong $(\dot{Q}_U)_S, (\dot{Q}_R)_S$ chính là nghiệm của phương trình 5.26, hoành độ của điểm cắt là nhiệt độ bề mặt vật thể rắn (xúc tác) T_S tương ứng.

Với một nhiệt độ dòng khí $T_{F,1}$ (đường thẳng 1) hoành độ của điểm cắt A_1 không hơn nhiệt độ của dòng khí $T_{F,1}$ là mấy.

Với nhiệt độ dòng khí cao hơn ($T_{F,2}$) (đường thẳng 2) và khi nhiệt độ bề mặt vật rắn với T_S còn thấp hơn T_{S,A_2} , T_S sẽ tăng lên đến T_{S,A_2} , vì ở đây đường cong biểu diễn nhiệt sinh ra do phản ứng nằm trên đường thẳng truyền nhiệt đi, nghĩa là nhiệt lượng tạo thành trong một đơn vị thời gian lớn hơn là nhiệt lượng truyền đi được trong đơn vị thời gian ấy, cho đến khi nhiệt độ bề mặt bắt đầu cao hơn T_{S,A_2} thì nó lại giảm trở về T_{S,A_2} , vì ở vùng $T_S > T_{S,A_2}$ rõ ràng nhiệt lượng tạo thành trong một đơn vị thời gian thấp hơn nhiệt lượng truyền đi được trong đơn vị thời gian đó. Điểm C_2 tương tự như ở A_2 và các điểm trên đó được gọi là các *điểm làm việc ổn định* (về thống kê), nghĩa là ở những nơi mà độ dốc của đường cong tải nhiệt đi lớn hơn độ dốc của đường cong biểu diễn nhiệt tạo thành :

$$\frac{d(\dot{Q}_U)_S}{dT_S} > \frac{d(\dot{Q}_R)_S}{dT_S} \quad (5.29)$$



Hình 5.2: Đường cong biểu diễn phản ứng nhiệt $(\dot{Q}_R)_S$ và nhiệt thoát từ bề mặt phản tử rắn $(\dot{Q}_U)_S$ là những hàm số của nhiệt độ phản ứng T_S với phản ứng toả nhiệt.

Trên hình 5.2 cho thấy các điểm A_1 , A_2 , C_2 và C_3 là những điểm làm việc ổn định. Điểm B_2 là điểm làm việc không ổn định.

Với đường thẳng truyền nhiệt (3) điểm ổn định C_3 ở vùng nhiệt độ bề mặt vật thể rắn T_s cao hơn nhiều so với nhiệt độ dòng khí $T_{F,3}$. Đường cong biểu diễn nhiệt tạo thành ở đây gần như nằm ngang và thực tế là quá trình được quyết định bởi hệ số cấp khối β . Frank-Kamenetski gọi vùng này là vùng khuếch tán, còn vùng nhiệt độ của các điểm cắt A_1 và A_2 gọi là vùng bị khống chế bởi phản ứng hoá học (vùng động học).

Từ giải thích ở trên cho thấy rằng khi dòng khí có nhiệt độ $T_{F,2}$ để cho phản ứng hoá học xảy ra với nhiệt độ chấp nhận được, chẳng hạn nhiệt độ bề mặt vật rắn vùng phản ứng là $T_{s,B2}$, thì chỉ khi có một biến động nhiệt độ giảm xuống và làm cho $T_s < T_{s,B2}$ thì nhiệt độ vùng phản ứng T_s sẽ giảm xuống đến $T_{s,A2}$, bởi vì giữa $T_{s,B2}$ và $T_{s,A2}$ nhiệt lượng truyền đi từ bề mặt phản ứng trong một đơn vị thời gian lớn hơn nhiệt lượng do phản ứng sinh ra. Ngược lại nếu như tại đó (B_2) nhiệt độ lại tăng lên một chút thì vì ở đây, nhiệt lượng sinh ra do phản ứng $(\dot{Q}_R)_s$ lớn hơn nhiệt lượng truyền đi từ bề mặt $(\dot{Q}_L)_R$, cho nên nhiệt độ của bề mặt phản ứng sẽ tăng tiếp tục cho đến $T_{s,C2}$. Điểm B_2 , gọi là *điểm làm việc không ổn định của hệ*. Hay nói một cách khác là vùng làm việc ổn định ứng với $T_{F,2}$ là vùng nhiệt độ phía trên của đường cong (ứng với điểm C_2).

1.3.3. Tính toán hệ số cấp khối và hệ số truyền nhiệt

Trong một lớp vật rắn tĩnh khi có dòng khí chảy qua, vận tốc dòng ở vùng lân cận vật thể rắn nói chung là rất thấp và quá trình truyền nhiệt chuyển khối trong vùng này là thông qua dòng dẫn. Hệ số truyền nhiệt và cấp khối trung bình ở đây tính như nhau đối với tất cả các phần tử rắn trong không gian và thường thông qua các đại lượng không thứ nguyên liên hệ giữa bản chất dòng chảy, kích thước hình học của vật thể rắn...

Với một lớp tĩnh gồm các hạt hình cầu, hệ số cấp khối tính theo phương trình chuẩn số:

$$\frac{\beta d_p}{D} = 1,9 \left(\frac{w d_p}{v} \right)^{0,5} \left(\frac{v}{D} \right)^{0,33} \quad (5.30)$$

Trong đó β là hệ số cấp khối [m/s], d_p là đường kính phần tử hạt rắn [m], D hệ số khuếch tán phân tử của chất khí [m²/s], w là vận tốc dòng khí tính cho dòng chảy trong ống rỗng [m/s] và v là độ nhớt động ($v = \mu/\rho$ m²/s)

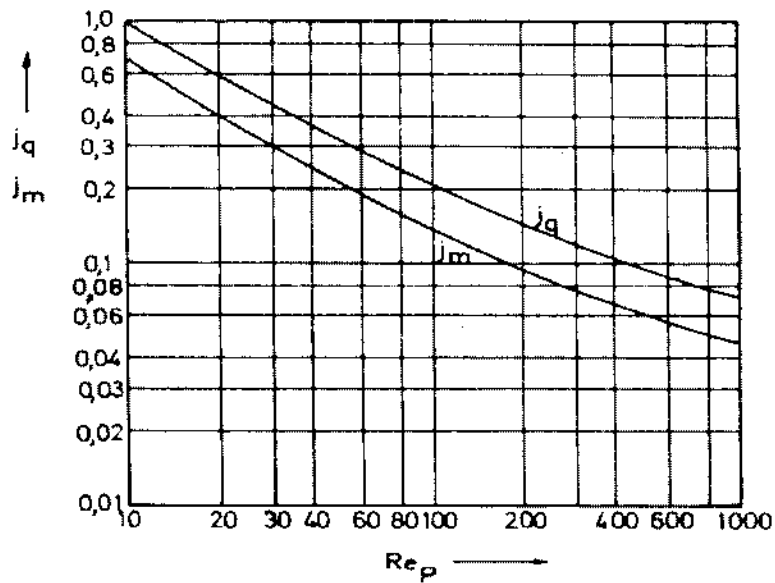
Trong phương trình (5.30) có các chuẩn số sau đây:

* $\beta \cdot d_p / D = Sh$: chuẩn số *Sherwood*.

* $w \cdot d_p / v = Re$: chuẩn số *Reynold*.

* $v / D = Sc$: chuẩn số *Schmidt*.

Cũng có thể xác định hệ số cấp khối β và hệ số cấp nhiệt α thông qua trị số tải chất riêng J_m và nhiệt tải riêng J_q . Các đại lượng này được xác định như là những hàm số của chuẩn số Reynold bằng phương pháp đồ thị:



Hình 5.3: Đồ thị để xác định trị số tải chất J_m và tải nhiệt riêng J_q theo giá trị của chuẩn số Reynold.

Từ đồ thị tính được các dòng tải riêng:

$$j_m = \frac{\beta}{w} \left(\frac{v}{D} \right)^{\frac{2}{3}} = S' t (Sc)^{2/3} = f(Re) \quad (5.31)$$

Ở đây đại lượng đặc trưng cho quá trình vận tải chất là chuẩn số Stanton St'

$$S'_t = \frac{\beta}{w} \left(= \frac{Sh}{Re \cdot Sc} \right) \quad (5.32)$$

với quá trình vận tải nhiệt, tương tự như phương trình 5.31 ta có:

$$j_q = \left(\frac{\alpha}{w \cdot \rho \cdot C_p} \right) \left(\frac{v}{a} \right)^{2/3} = St \cdot (Pr)^{2/3} = f(Re) \quad (5.33)$$

trong đó:

$$\frac{\alpha}{w \rho \cdot C_p} = St \left(= \frac{Nu}{Re \cdot Pr} \right) \quad (5.34)$$

St là chuẩn số Stanton cho quá trình truyền nhiệt, $Nu = \alpha_p / \lambda$ là chuẩn số Nusselt, với $v/a = Pr$ là chuẩn số Prandtl.

trong đó:

α là hệ số cấp nhiệt [$W/m^2 \cdot K$];

$a = \lambda / (\rho \cdot C_p)$ là hệ số dẫn nhiệt độ với λ là hệ số dẫn nhiệt [$W/m \cdot K$];

ρ khối lượng riêng [kg/m^3];

và C_p là nhiệt dung riêng đẳng áp của môi trường dòng liên tục [J/kg.K].

Các giá trị j_m, j_q được tính theo đồ thị hình 5.3.

Từ phương trình 5.31 và 5.34 ta có:

$$\frac{j_m}{j_p} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \rho \cdot C_p \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \rho \cdot C_p \left(\frac{a}{D} \right)^{2/3} = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \rho \cdot C_p (Le)^{2/3} \quad (5.35)$$

với Le là chuẩn số Lewis.

Từ đồ thị hình 5.3, chúng ta có thể thấy rằng, ở cùng một chế độ dòng chảy thường có $j_m/j_q \approx 0,7$ như vậy:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{0,7}{\rho C_p} (Le)^{-2/3} \quad (5.36)$$

Và thực nghiệm cũng đã cho thấy rằng, với nhiều loại chất khí trị số của chuẩn số Lewis xấp xỉ 1, cho nên:

$$\beta/\alpha \approx 0,7/(\rho \cdot C_p) \quad (5.37)$$

Trong các lớp hạt chuyển động nhiệt độ phân bố rất đồng đều, bởi vì trong một đơn vị thời gian, trong một đơn vị thể tích của lớp xốp, nhiệt lượng trao đổi giữa pha liên tục (pha khí) và các phân tử pha phân tán là rất lớn và điều đó không phải là do hệ số cấp nhiệt ở đây lớn, mà nhiều hơn là do bề mặt tiếp xúc giữa pha phân tán và pha liên tục trong một đơn vị thể tích lớp xốp rất lớn (phần tử rắn thường có kích thước nhỏ trong khoảng 20-200 μm). Hệ số vận tải chất và vận tải nhiệt trong lớp hạt chuyển động cũng được tính tương tự như ở lớp tĩnh:

$$j_m, j_q = 1,77 \left(\frac{Re}{1-\varepsilon} \right)^{-0,44} \quad (5.38)$$

Trong công thức (5.38) ε là thể tích không gian rỗng tương đối của lớp.

1.3.4. Quá trình vận tải bên trong ở các phản ứng dị thể

Ở những phản ứng dị thể giữa các vật thể rắn xốp và các chất khí trong nội bộ vật thể rắn (trong các lỗ xốp) một mặt xảy ra các phản ứng hoá học mặt khác đồng thời xảy ra các quá trình vận tải chất và năng lượng, người ta gọi đó là các quá trình vận tải bên trong. Trong vật thể xốp tồn tại cả gradient nồng độ và gradient nhiệt độ, do đó vận tốc phản ứng trong vật xốp là một hàm số của kích thước hình học phần tử rắn.

Các nghiên cứu quá trình vận tải bên trong nhằm tính toán và xác định vận tốc trung bình của quá trình chuyển hoá hoá học trong vật rắn như là một hàm số của nồng độ của các cấu tử và nhiệt độ trên bề mặt ngoài của chúng.

Người đầu tiên nghiên cứu quá trình vận tải bên trong là nhà khoa học công nghệ người Đức Damkoehler, sau đó định lượng hoá ảnh hưởng của quá trình vận tải bên trong là Thiele(Mỹ) và Zeldovitch và Frank-Kameneski (Nga). Cho đến nay đã có nhiều công trình nghiên cứu định lượng quá trình và giải quyết vấn đề ảnh hưởng của vận tải bên trong vật rắn kể cả khi quá trình hoá học là rất phức tạp.

1.3.4.1. Vận tải chất và phản ứng hóa học trong vật rắn, xốp

Chẳng hạn có phản ứng :



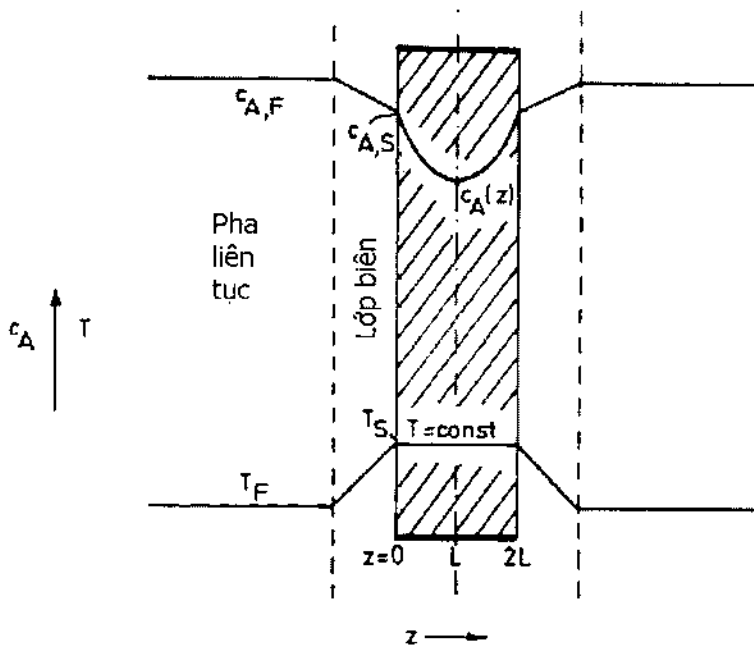
Xảy ra trên bề mặt bên trong của vật rắn, xốp dạng tấm phẳng với chiều dày $2L$ (hình 5.4).

Động học của quá trình hoá học có thể biểu diễn bằng phương trình

$$r_s = k_s \cdot C_A^n \quad (5.40)$$

Ta chấp nhận các giả thiết sau đây:

1. Quá trình vận tải chất chỉ tiến hành theo phương z ;



Hình 5.4: Phân bố nồng độ và nhiệt độ trong phần tử xúc tác phẳng-Hệ đẳng nhiệt.

2. Nhiệt độ trong phần tử rắn là hằng (phần tử đẳng nhiệt) và bằng nhiệt độ trên bề mặt ngoài của phần tử T_S ;

3. Quá trình vận tải chất bên trong phần tử rắn có thể được đặc trưng thông qua hệ số khuếch tán hiệu dụng De và De không phụ thuộc tọa độ không gian (nghĩa là phần tử đẳng hướng).

Trên cơ sở phương trình cân bằng chất tổng quát:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \vec{\omega}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} C_i) + \sum v_{ji} r_i \quad (5.41)$$

Nhận thấy rằng, trường hợp quá trình là ổn định $\partial C_i / \partial t = 0$; trong phần tử không tồn tại quá trình vận tải đối lưu nghĩa là $\text{div}(C_i \vec{\omega}) = 0$ cùng với giả thiết đã chấp nhận ở trên, ta có bài toán một thông số (chỉ có phương z) vì vậy phương trình cân bằng chất ở đây là :

$$0 = De \frac{d^2 C_A}{dz^2} + v_A \cdot r_v \quad (5.42)$$

Trong phương trình 5.42 vận tốc phản ứng là tính cho một đơn vị thể tích phần tử rắn r_v mà:

$$r_v = r_s(S_i)_{v_s} \quad (5.43)$$

tương tự:

$$k_v = k_s(S_i)_{v_s} \quad (5.44)$$

Trong đó $(S_i)_{v_s}$ là bề mặt bên trong của một đơn vị thể tích chất rắn (chẳng hạn là xúc tác).

Với phản ứng bậc n và $v_A = -1$, ta có:

$$0 = De \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k_v \cdot C_A^n \quad (5.45)$$

Dùng phép đổi biến để đưa các đại lượng trong phương trình về dạng không thứ nguyên:

$$Z^* = Z/L \quad dZ^* = dZ/L \quad (5.46)$$

$$C_A^* = C_A / C_{A,S} \quad dC_A^* = dC_A / C_{A,S} \quad (5.47)$$

Như vậy ta có:

$$0 = \frac{d^2 C_A^*}{dZ^{*2}} - \frac{k_v L^2 \cdot C_{A,S}^{n-1}}{De} \cdot C_A^{*n} \quad (5.48)$$

thương số $\frac{k_v L^2 \cdot C_{A,S}^{n-1}}{De}$ là một đại lượng không thứ nguyên và gọi là *chuẩn số*

Damkoeler II, kí hiệu là $DaII$

$$DaII = \frac{k_v L^2 \cdot C_{A,S}^{n-1}}{De} = \frac{k_s(S_i)_{v_s} L^2 \cdot C_{A,S}^{n-1}}{De} \quad (5.49)$$

Chuẩn số DaII cho ta thước đo về quan hệ giữa lượng vật chất A tiêu hao do phản ứng hoá học và lượng chất A được vận tải đến bề mặt phản ứng.

Sử dụng chuẩn số DaII phương trình cân bằng chất 5.48 có dạng:

$$0 = \frac{d^2 C_A^*}{dz^{*2}} - \text{DaII} \cdot C_A^* \quad (5.50)$$

Với phản ứng bậc I: $n = 1 \Rightarrow \text{DaII} = \frac{k_v \cdot L^2}{De}$, có

$$0 = \frac{d^2 C_A^*}{dz^{*2}} - \text{DaII} \cdot C_A^* \quad (5.51)$$

với điều kiện biên:

a/ $C_A^* = 1$ tại $z^* = 0$ (mặt ngoài phần tử rắn).

b/ $dC_A/dt = 0$ tại $z^* = 0$ (điều kiện đối xứng) cũng có nghĩa là tại tâm hạt nồng độ C_A đạt cực tiểu.

Nghiệm tổng quát của phương trình 5.51 có dạng:

$$C_A^* = C_1 e^{\lambda \cdot z^*} + C_2 e^{-\lambda \cdot z^*} \quad (5.52)$$

trong đó C_1 và C_2 là các hằng số tích phân và:

$$\lambda = \sqrt{\text{DaII}} = L \cdot \sqrt{k_v / De} \quad (5.53)$$

Từ các điều kiện biên ta có:

$$C_1 + C_2 = 1 \quad (5.54)$$

$$C_1 e^{\lambda} - C_2 e^{-\lambda} = 0 \quad (5.55)$$

do đó tính được:

$$C_1 = \frac{e^{-\sqrt{\text{DaII}}}}{e^{\sqrt{\text{DaII}}} + e^{-\sqrt{\text{DaII}}}} \quad (5.56)$$

$$C_2 = \frac{e^{\sqrt{\text{DaII}}}}{e^{\sqrt{\text{DaII}}} + e^{-\sqrt{\text{DaII}}}} \quad (5.57)$$

Dem thay giá trị của C_1 và C_2 từ các phương trình 5.56 và 5.57 vào 5.52 ta có phân bố nồng độ cấu tử A trong phần tử rắn xốp:

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A,S}} = \frac{e^{\sqrt{\text{DaII}}(1-\frac{Z}{L})} + e^{-\sqrt{\text{DaII}}(1-\frac{Z}{L})}}{e^{\sqrt{\text{DaII}}} + e^{-\sqrt{\text{DaII}}}}$$

$$C_A^* = \frac{\cosh\left[\sqrt{\text{DaII}}\left(1 - \frac{z}{L}\right)\right]}{\cosh\sqrt{\text{DaII}}} \quad (5.58)$$

Để tính toán vận tốc trung bình của phản ứng hoá học trong phân tử rắn xốp ta thấy rằng, trong điều kiện ổn định, lượng chất A được vận tải qua mặt ngoài S_n về (chẳng hạn phía trái) tại $z = 0$, sẽ bị tiêu hao do phản ứng hoá học trong phân thể tích hạt $S_n \cdot L$; nghĩa là :

$$\bar{r}_{v_s} = \frac{(\dot{n}_{A, \text{diff}})_{z=0}}{L \cdot S_n} = \frac{\text{De} \cdot S_n \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0}}{L \cdot S_n} = -\frac{\text{De}}{L} \left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0} \quad (5.59)$$

Từ phương trình (5.58) bằng đạo hàm tại $z = 0$ ta có:

$$\left(\frac{dC_A}{dz}\right)_{z=0} = -\frac{C_{A,S}}{L} \sqrt{\text{DaII}} \cdot \tanh \sqrt{\text{DaII}} \quad (5.60)$$

kết hợp với phương trình (5.59) ta có vận tốc phản ứng trung bình trong phân tử rắn, xốp là:

$$\bar{r}_{v_s} = \frac{\text{De} \cdot C_{A,S}}{L} \sqrt{\text{DaII}} \cdot \tanh \sqrt{\text{DaII}} \quad (5.61)$$

Tỷ số giữa vận tốc phản ứng trung bình $\bar{r}_{v_s}$ và vận tốc phản ứng tính theo các điều kiện nồng độ và nhiệt độ ở mặt ngoài phân tử rắn (tại $z = 0$) $(r_{v_s})_{z=0}$ cho ta hệ số sử dụng bề mặt bên trong của phân tử rắn trong các quá trình dị thể và được gọi là hệ số sử dụng xúc tác (với các phản ứng xúc tác) và trong trường hợp chung gọi là hệ số sử dụng bề mặt bên trong của phân tử rắn (catalyst effectiveness factor):

$$\eta = \frac{\bar{r}_{v_s}}{(r_{v_s})_{z=0}} \quad (5.62)$$

với: $(r_{v_s})_{z=0} = k_v \cdot C_{A,S}$ ta có:

$$\eta = \frac{\text{De}}{k_v L^2} \sqrt{\text{DaII}} \cdot \tanh \sqrt{\text{DaII}} = \frac{\tanh \sqrt{\text{DaII}}}{\sqrt{\text{DaII}}} \quad (5.63)$$

Với những giá trị $\sqrt{\text{DaII}} \leq 0,15$ xem $\tanh \sqrt{\text{DaII}} \approx \sqrt{\text{DaII}}$ nghĩa là $\eta \approx 1$: toàn bộ bề mặt bên trong của vật rắn được sử dụng cho quá trình chuyển hoá hoá học.

Ngược lại, nếu:

$$\sqrt{\text{DaII}} \geq 3 \text{ ta có } \tanh \sqrt{\text{DaII}} \approx 1$$

Và do đó :

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{\text{DaII}}} \leq 0,333$$

Vì với $z = L$ ta có:

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A,S}} \Rightarrow C_A = \frac{\text{Cosh}\left[\sqrt{\text{DaII}}\left(1 - \frac{z}{L}\right)\right]}{\text{Cosh}\sqrt{\text{DaII}}} = \frac{1}{e^3 + e^{-3}} \approx \frac{1}{10}$$

Rõ ràng tại $z = L$ (tâm hạt) $C_A \leq C_{A,S}/10$, hay nói cách khác tại tâm hạt quá trình chuyển hóa hoá học xảy ra không đáng kể.

Với các phản ứng không thuận nghịch bậc n bài toán trở nên phức tạp hơn nhiều.

Từ cân bằng chất 5.50 đem nhân cả 2 vế của phương trình với $\frac{dC_A^*}{dz^*}$ ta có:

$$\frac{d^2 C_A^*}{dz^{*2}} \frac{dC_A^*}{dz^*} = \text{DaII} \cdot C_A^* \cdot \frac{dC_A^*}{dz^*} \quad (5.64)$$

tích phân lần thứ nhất được :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dC_A^*}{dz^*} \right)^2 = \text{DaII} \cdot \frac{C_A^{*(n+1)}}{n+1} + C \quad (5.65)$$

Trong đó C là hằng số tích phân.

Tại $z^* = 1$ (tâm hạt) điều kiện biên như sau:

a/ $C_A^* = C_{A,Z}^*$ nồng độ chất A tại tâm hạt.

b/ $\frac{dC_A^*}{dz^*} = 0$

và tính được hằng số tích phân:

$$C = -\text{DaII} \cdot \frac{C_{A,Z}^{*(n+1)}}{(n+1)} \quad (5.66)$$

Đem thay vào phương trình (5.65) ta có

$$\frac{dC_A^*}{dz^*} = -\sqrt{\frac{2 \cdot \text{DaII}}{n+1} (C_A^{*(n+1)} - C_{A,Z}^{*(n+1)})} \quad (5.67)$$

Vận tốc phản ứng trung bình trong phần tử chất rắn theo 5.59 là :

$$\bar{r}_{Vs} = \frac{\text{De}}{L} \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=0} = \frac{\text{De} \cdot C_{A,S}}{L^2} \left(\frac{dC_A^*}{dz^*} \right)_{z^*=0} \quad (5.68)$$

thế phương trình 5.67 với $C_A^* = 1$ tại $z^* = 0$ vào phương trình 5.68 ta có:

$$\bar{r}_{Vs} = \frac{\text{De} \cdot C_{A,S}}{L^2} \sqrt{\frac{2 \cdot \text{DaII}}{(n+1)} (1 - C_{A,Z}^{*(n+1)})} \quad (5.69)$$

với những phản ứng hoá học nhanh trong một hệ thống mao quản hẹp thực tế sẽ có : $C_A^* = 0$ tại $Z^* = 1$ (tại tâm hạt). Trong trường hợp đó, chú ý đến phương trình (5.49) ta có:

$$\frac{r_{Vs}}{L} = \sqrt{\frac{2.k_v.De.C_{A,S}^{(n+1)}}{L^2(n+1)}} = \sqrt{\frac{2.(k_0)_v.De}{L^2(n+1)}} . e^{-\frac{E}{2.RT}} . C_{A,S}^{\frac{n+1}{2}} \quad (5.70)$$

Như vậy, khi yếu tố vận tải bên trong là quyết định vận tốc chung của quá trình chuyển hoá hoá học, phương trình (5.70) cho thấy năng lượng hoạt hoá biểu kiến quan sát được chỉ bằng *một nửa* năng lượng hoạt hoá thật của phản ứng hoá học, còn bậc phản ứng xác định được là $(n+1)/2$ nghĩa là với phản ứng hoá học bậc 2 ta chỉ xác định được bậc 1,5 mà thôi.

Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn η khi bậc phản ứng là n và $(r_{Vs})_{z=0} = k_v.C_{A,S}^n$ thu được bằng cách thế phương trình (5.70) vào phương trình (5.62) và có:

$$\eta = \frac{De}{k_v L^2 C_{A,S}^{n-1}} \sqrt{\frac{2.DaII}{(n+1)}} (1 - C_{A,Z}^{*(n+1)}) = \sqrt{\frac{2}{DaII(n+1)}} (1 - C_{A,Z}^{*(n+1)}) \quad (5.71)$$

Khi phản ứng hoá học xảy ra đủ nhanh thì $C_{A,Z}^* \approx 0$ do đó:

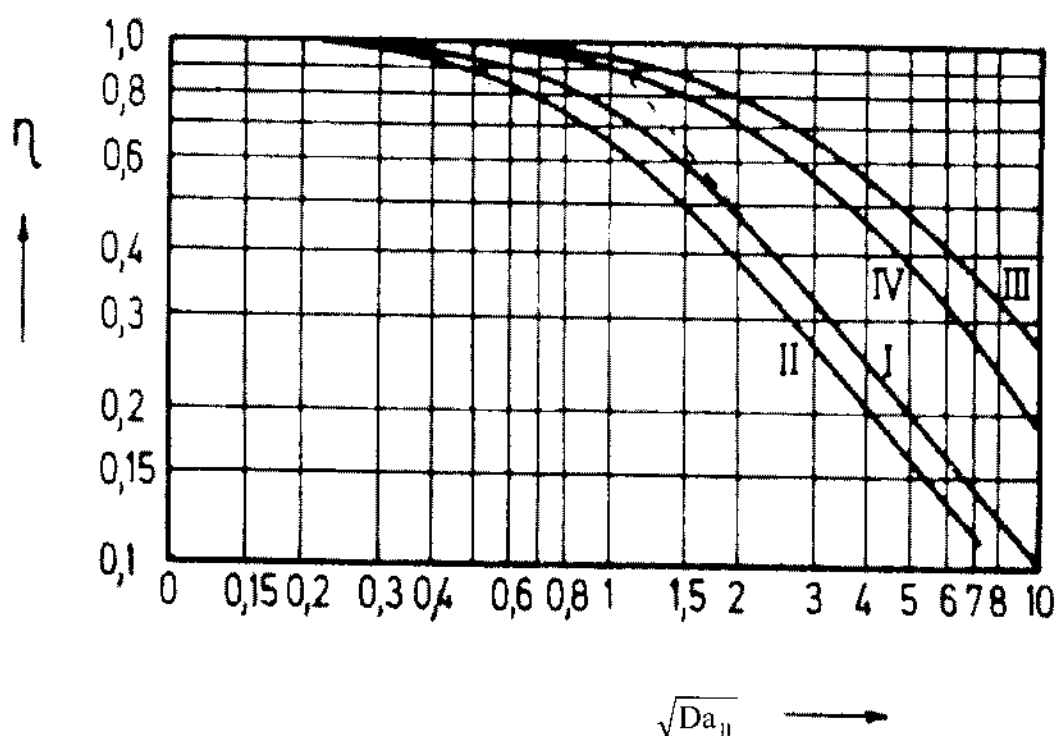
$$\eta = \frac{1}{\sqrt{DaII}} \sqrt{\frac{2}{(n+1)}} \quad (5.72)$$

Trong các trường hợp đã xét đều cho thấy hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn trong hệ thống phản ứng hoá học dị thể là một hàm số của chuẩn số DaII (xem hình 5.5).

Đồ thị cho thấy rằng trong một điều kiện như nhau, hệ số sử dụng bề mặt bên trong ở phản ứng bậc 2 nhỏ hơn ở phản ứng bậc 1. Nói chung, ở một trị số $\sqrt{DaII}$ như nhau hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn ở các phản ứng bậc $n > 1$ nhỏ hơn và ở các phản ứng bậc $n < 1$ lớn hơn so với ở phản ứng bậc 1.

Với những phản ứng hoá học có kèm theo sự thay đổi thể tích trong hệ thống lỗ xốp của vật rắn, ngoài phương thức vận tải chất thông qua khuếch tán như đã xét ở trên còn *tồn tại dòng chảy thuỷ động*. Dĩ nhiên hướng của dòng chảy sẽ hướng ra mặt ngoài các hạt khi phản ứng tăng thể tích và ngược lại hướng vào tâm hạt khi phản ứng giảm thể tích.

Với giả thiết nồng độ tổng cộng của các chất trong vật rắn xốp $C = \sum C_i$ của mọi chất phản ứng và sản phẩm trong vật xốp là không đổi, với phản ứng bậc 1 và $\sqrt{DaII} > 3$ bài toán đã được nhiều tác giả giải và đã tính được hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật thể rắn xốp là:



Hình 5-5 : Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn η là 1 hàm của $\sqrt{Da_{II}}$

- I : phần tử dạng tấm, phản ứng bậc 1;
 II : phần tử dạng tấm, phản ứng bậc 2;
 III : phần tử dạng cầu, phản ứng bậc 1.

$$\eta = \frac{\Psi(\alpha_s)}{\sqrt{Da_{II}}} \quad (5.73)$$

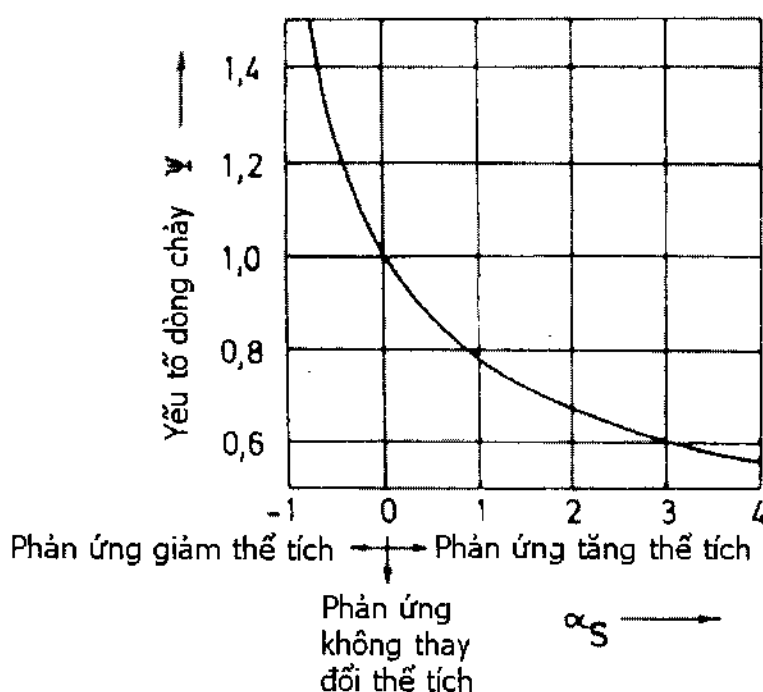
trong đó:

$$\Psi(\alpha_s) = \frac{\sqrt{2}}{\alpha_s} \sqrt{\alpha_s - \ln(1 + \alpha_s)} \quad (5.74)$$

Và:

$$\alpha_s = \frac{\sum v_i}{|v_A|} \frac{C_{A,s}}{C} \quad (5.75)$$

Đại lượng $\Psi(\alpha_s)$ gọi là yếu tố dòng thủy động (hình 5-6).



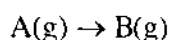
Hình 5.6: Yếu tố dòng thuỷ động Ψ (phương trình 5.74) như là hàm số phụ thuộc α_s .

Từ đồ thị cho thấy rằng, với các phản ứng tăng thể tích $\sum v_i > 0$ do đó $\alpha > 0$ và $\Psi < 1$ nghĩa là hệ số sử dụng bề mặt bên trong vật thể rắn trong trường hợp này nhỏ đi so với phản ứng không thay đổi thể tích. Ngược lại, với các phản ứng giảm thể tích $\sum v_i < 0$ do đó $\alpha_s < 0$ và $\Psi > 1$; do một hiệu ứng “hút” cấu tử A vào bên trong phần tử, bề mặt bên trong của vật rắn được sử dụng hiệu quả hơn so với phản ứng thể tích không đổi.

Nếu như hệ phản ứng xảy ra với một lượng dư rất lớn một cấu tử nào đó (chẳng hạn khí trơ), vì $C_A/C \approx 0$ nên $\psi \approx 1$ và hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn có thể tính hết như với trường hợp phản ứng không kèm theo sự thay đổi thể tích.

Cho đến nay, chúng ta đã xét quá trình xảy ra trong các phần tử chất rắn xốp (xúc tác) dạng tấm nhưng các kết quả đó cũng sử dụng cho trường hợp các mao quản riêng biệt (hoặc kín một đầu) hình trụ với chiều dài L trong phạm vi phần tử chất rắn (xúc tác). Trong thực tế công nghiệp phản ứng hoá học dị thể khí - rắn, đặc trưng là quá trình xúc tác trong đó phần tử xúc tác thường là dạng cầu hay dạng trụ.

Với phần tử rắn dạng cầu bán kính R_s , khi phản ứng hoá học xảy ra trong phần tử là:



không thay đổi thể tích, bậc 1, không thuận nghịch và trong điều kiện ổn định ($\partial C_i / \partial t = 0$), không có vận tải đối lưu trong hạt ($\text{div}(C_i \vec{\omega}) = 0$), giả sử động học của phản ứng được mô tả theo phương trình:

$$r_v = k_v \cdot C_A$$

Ta có phương trình cân bằng chất trong phần tử rắn hình cầu đó như sau:

$$De \left(\frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_A}{dR} \right) - k_v C_A = 0 \quad (5.76)$$

Điều kiện biên của phương trình là :

$$a) C_A = C_{A,S} \quad R = R_s \text{ mặt ngoài phần tử}$$

$$b) \frac{dC_A}{dR} = 0 \quad R = 0 \text{ tâm phần tử}$$

Bằng phép đổi biến như ở bài toán với phần tử tấm phẳng :

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A,S}} \quad (5.77)$$

$$R^* = \frac{R}{R_s} \quad (5.78)$$

Ta có :

$$\frac{d^2 C_A^*}{dR^{*2}} + \frac{2}{R^*} \frac{dC_A^*}{dR^*} - DaII.C_A^* = 0 \quad (5.79)$$

Trong đó :

$$DaII = \frac{R_s^2 \cdot k_v}{De} \quad (5.80)$$

là chuẩn số Damkoehler II cho hạt hình cầu bán kính R_s và phản ứng không thuận nghịch bậc 1.

Điều kiện biên của phương trình (5.79) trở thành:

$$a, C_A^* = 1 \quad R^* = 1 \text{ mặt ngoài phần tử}$$

$$b, \frac{dC_A^*}{dR^*} = 0 \quad R^* = 0 \text{ tâm phần tử}$$

Đặt $C_A^* = \frac{U}{R^*}$ phương trình (5.79) có dạng :

$$\frac{d^2 U}{dR^{*2}} - DaII.U = 0 \quad (5.81)$$

Nghiệm của phương trình tương ứng với những điều kiện biên đã cho là :

$$C_A = C_{A,s} \frac{R_s}{R} \frac{\text{Sinh}\left(\frac{R}{R_s} \sqrt{\text{DaII}}\right)}{\text{Sinh}(\sqrt{\text{DaII}})} \quad (5.82)$$

và hệ số sử dụng bề mặt bên trong của phần tử hình cầu là :

$$\eta = \frac{3}{\sqrt{\text{DaII}}} \left(\frac{1}{\tanh \sqrt{\text{DaII}}} - \frac{1}{\sqrt{\text{DaII}}} \right) \quad (5.83)$$

Nếu như $\sqrt{\text{DaII}} \ll 1$ thì:

$$\tanh \sqrt{\text{DaII}} \approx \sqrt{\text{DaII}} - \frac{\text{DaII}^{3/2}}{3} \quad (5.84)$$

và như vậy thì theo 5.83, ta có:

$$\eta \approx 1$$

Với $\sqrt{\text{DaII}} \geq 3$ thì $\tanh \sqrt{\text{DaII}} \geq 0,995$ và một cách gần đúng ta có :

$$\eta = \frac{3 \cdot (\sqrt{\text{DaII}} - 1)}{\text{DaII}} \quad (5.84a)$$

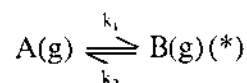
Còn nếu như $\sqrt{\text{DaII}}$ rất lớn nghĩa là $\sqrt{\text{DaII}} \gg 1$ thì

$$\eta = \frac{3}{\sqrt{\text{DaII}}} \quad (5.84b)$$

Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác nói riêng và của các vật thể rắn nói chung η là một thông số hết sức quan trọng trong tính toán, thiết kế các quá trình phản ứng hoá học dị thể. Nó cho phép tiết kiệm được nhiều thời gian tính toán do việc sử dụng *mô hình giả đồng thể*, do đó tính toán hệ số sử dụng bề mặt bên trong η cũng là một đối tượng quan trọng của việc nghiên cứu quá trình vận tải bên trong khi nghiên cứu các quá trình phản ứng hoá học dị thể.

Với những phản ứng phức tạp, các phản ứng thuận nghịch, nối tiếp hay nói một cách khác khi trong vật rắn đồng thời xảy ra đồng thời nhiều phản ứng hoá học, vấn đề nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình vận tải bên trong và tính toán hệ số sử dụng bề mặt bên trong rất phức tạp và chỉ trình bày trong các tài liệu chuyên khảo.

Trong phạm vi giáo trình này, để mở rộng, ta có thể xét một hệ phản ứng thuận nghịch, đẳng tích:



xảy ra ở bề mặt bên trong một phần tử xúc tác xấp xỉ hình cầu, vận tốc của phản ứng được mô tả bằng phương trình:

$$r_v = r_s(S_t)_{v_s} = (k_1)_v C_A - (k_2)_v C_B = (S_t)_{v_s} [(k_1)_s C_A - (k_2)_s C_B] \quad (b1)$$

Cũng có thể viết phương trình (b1) thành dạng khác:

$$r_v = k'_v (C_A - C_{A,cb}) = k'_s (S_t)_{v_s} \cdot (C_A - C_{A,cb}) \quad (b2)$$

trong đó:

$$k'_v = \frac{(k_1)_v (1+K)}{K} = \frac{(k_1)_s \cdot (S_t)_{v_s} (1+K)}{K} \quad (b3)$$

với $(S_t)_{v_s}$: bề mặt bên trong tính theo 1 đơn vị thể tích *phần tử* xúc tác (không phải là thể tích của lớp phần tử rắn)..

Cân bằng chất cho một phần tử xúc tác hình cầu sẽ là:

$$D_e \left(\frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_A}{dR} \right) - k'_v (C_A - C_{A,cb}) = 0 \quad (b4)$$

Gọi $\Delta C_A = C_A - C_{A,cb}$. Ta có:

$$D_e \left(\frac{d^2 \Delta C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{d\Delta C_A}{dR} \right) - k'_v \Delta C_A = 0 \quad (b5)$$

Điều kiện biên của phương trình (b.5) là:

$$\Delta C_{A,s} = C_{A,s} - C_{A,cb} \quad \text{tại } R = R_s \quad (b.5.a)$$

$$\frac{d\Delta C_A}{dR} = 0 \quad \text{tại } R = 0 \quad (b.5.b)$$

Phương trình vi phân (b.5) hoàn toàn giống hệt phương trình (5.76) nếu như thay ΔC_A bằng C_A và k'_v bằng k_v và rõ ràng hoàn toàn tương tự như phương trình (5.80), ta có:

$$Da_{II} = \frac{R_s^2 (k_1)_v \cdot (1+K)}{K \cdot D_e} \quad (b.6)$$

và như vậy cũng có nghĩa là ở đồ thị hình(5.5) những đường cong tương ứng với phản ứng bậc 1 không thuận nghịch cũng đúng với phản ứng thuận nghịch, nếu như thay đổi biểu thức tính chuẩn số Da_{II} bằng k'_v theo phương trình (b.3).

Vì $\frac{K+1}{K} > 1$ cho nên với phản ứng thuận nghịch, rõ ràng trị số của chuẩn số

Damkoehler (Da_{II}) lớn hơn và do đó hệ số sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác η nhỏ hơn so với trong trường hợp phản ứng không thuận nghịch trong cùng một điều kiện.

Với phần tử rắn (xúc tác) xấp xỉ hình trụ, bán kính R_s đủ nhỏ so với chiều dài của chúng thì hệ số sử dụng bề mặt bên trong (Catalyst effectiveness factor) của phần tử khi xảy ra phản ứng bậc 1, không thuận nghịch và đẳng tích là:

$$\eta = \frac{2}{\sqrt{\text{DaII}}} \cdot \frac{I_1(\sqrt{\text{DaII}})}{I_0(\sqrt{\text{DaII}})} \quad (\text{b.7})$$

Trong đó $I_1(\sqrt{\text{DaII}})$ và $I_0(\sqrt{\text{DaII}})$ là giá trị của các hàm số Bessel bậc 1 và bậc 0 thường được cho trong các sổ tay hoá học. DaII là chuẩn số Damkoehler, với phần tử hình trụ ta có DaII như sau:

$$\text{DaII} = \frac{R_s^2 \cdot k_v}{D_e} \quad (\text{b.8})$$

Nếu như $\sqrt{\text{DaII}}$ là rất lớn, thì:

$$\eta = \frac{2}{\sqrt{\text{DaII}}} \quad (\text{b.9})$$

Trên hình (5.5) với phần tử xúc tác xóp hình trụ, giá trị của hệ số sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác η tính theo b.7) được chỉ ra ở đường cong IV.

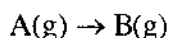
Cũng từ đồ thị này, có thể thấy rằng, đối với phản ứng bậc 1, dưới cùng một điều kiện, hệ số sử dụng bên trong sẽ là cao nhất khi phần tử có hình cầu và thấp nhất là phần tử dạng tấm phẳng vô hạn. Ở phần tử hình trụ, hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn gấp đôi ở tấm phẳng, khi bán kính phần tử hình cầu, phần tử hình trụ và độ dày tấm phẳng là như nhau.

1.3.4.2. Vận tải chất, vận tải năng lượng và phản ứng hoá học trong vật rắn xóp

Do hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học, mà trong vật rắn xóp ngoài gradient nồng độ của các cấu tử, còn tồn tại cả gradient nhiệt độ. Với những phản ứng có hiệu ứng nhiệt lớn, vận tốc chuyển hoá trung bình trong phần tử rắn đôi khi hoàn toàn bị quyết định bởi ảnh hưởng của gradient nhiệt độ. Ngay cả khi hiệu ứng nhiệt của phản ứng không lớn nhưng do độ dẫn nhiệt của vật rắn xóp rất thấp nên sự sai khác nhiệt độ giữa mặt ngoài và tâm phần tử rắn đã rất lớn.

Người ta mô tả ảnh hưởng phức hợp của quá trình vận tải chất, vận tải nhiệt trong vật rắn xóp lên quá trình chuyển hoá hoá học thông qua hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn η và nó cũng là chuẩn mực để đánh giá vận tốc phản ứng trung bình trong các phần tử rắn xóp (phương trình 5.62):

Chẳng hạn có phản ứng :



không thuận nghịch, bậc nhất, không thay đổi thể tích, xảy ra trong một hạt rắn xóp hình cầu bán kính R_s với phương trình động học:

$$r_v = k_v \cdot C_A$$

Xem như hệ số khuếch tán D_e không chịu ảnh hưởng của gradient nhiệt độ, trong điều kiện ổn định, ta có phương trình cân bằng nhiệt trong phần tử rắn đó là:

$$\lambda_e \left(\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dT}{dR} \right) + k_v C_A (-\Delta_R H) = 0 \quad (5.85)$$

Điều kiện biên của phương trình là:

a, $T = T_s \quad R = R_s$ (mặt ngoài hạt).

b, $\frac{dT}{dr} = 0 \quad R = 0$ (điều kiện đối xứng).

Với λ_e là hệ số dẫn nhiệt của vật rắn và $\Delta_R H$ hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Giải đồng thời phương trình cân bằng chất (5.76) và phương trình cân bằng nhiệt (5.85) với các điều kiện biên tương ứng sẽ cho ta nghiệm của bài toán là các hàm mô tả phân bố nhiệt độ và nồng độ các chất trong phần tử rắn. Phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt liên hệ với nhau qua số hạng mô tả động học của phản ứng hoá học :

$$r_v = k_v C_A = (k_0)_v \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_A$$

cho nên bài toán đủ phức tạp và chỉ có thể giải bằng phương pháp số.

Người ta cũng đưa ra mô tả giải tích về sự liên quan giữa hàm phụ thuộc của nhiệt độ và nồng độ của các chất theo bán kính phần tử rắn R : $T(R)$ và $C(R)$. Thật vậy, từ hai phương trình nêu trên, ta khử số hạng $k_v C_A$ thì thu được:

$$\begin{aligned} De \left(\frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_A}{dR} \right) &= - \frac{\lambda_e}{(-\Delta_R H)} \left(\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dT}{dR} \right) \\ \text{hoặc là:} \quad \frac{De(-\Delta_R H)}{\lambda_e} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) &= \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dT}{dR} \right) \end{aligned} \quad (5.87)$$

Giải phương trình (5.87) chú ý các điều kiện biên tương ứng ta có:

$$T - T_s = \frac{De(-\Delta_R H)}{\lambda_e} (C_{A,s} - C_A) \quad (5.88)$$

Phương trình (5.88) cho ta quan hệ giữa nhiệt độ T và nồng độ C_A trong phần tử rắn. Phương trình này đúng cho mọi biểu thức động học chứ không phải chỉ hạn chế với phản ứng bậc 1. Từ phương trình đó, ta có thể tính được độ chênh nhiệt độ lớn nhất trong phần tử rắn, khi vật chất A trong tâm hạt chuyển hoá một cách hoàn toàn nghĩa là $C_A = 0$. Độ chênh lệch cực đại đó là :

$$T_{\text{Max}} - T_s = \frac{De(-\Delta_R H)}{\lambda_e} \cdot C_{A,s} \quad (5.89)$$

Ví dụ:

$$\text{Khi } De = 1.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\Delta_R H = 1,25.10^5 \text{ J/mol}$$

$$C_{A,S} = 20 \text{ mol/m}^3$$

$$\lambda_e = 1.25.125 \text{ W/m.K}$$

Thì :

$$T_{\text{Max}} - T_S = 0, 2.20^\circ\text{K}$$

Trong một số trường hợp người ta có thể bỏ qua gradient nhiệt độ trong phần tử rắn. Nhưng ở nhiều trường hợp, điều đó là không thể. Phân bố nồng độ của các cấu tử trong không gian của phần tử rắn chỉ có thể tính được thông qua giải đồng thời các phương trình cân bằng chất (5.76) và phương trình cân bằng nhiệt (5.85) bằng phương pháp số. Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của phần tử rắn thường được tính như là hàm số của một số đại lượng không thứ nguyên:

- Chuẩn số Damkohler II:

$$\sqrt{\text{DaII}} = R_S \sqrt{\frac{(k_0)_v e^{-E/RT_S}}{De}} \quad (5.90)$$

- Thông số Arrhenius:

$$\gamma = \frac{E}{RT_S} \quad (5.91)$$

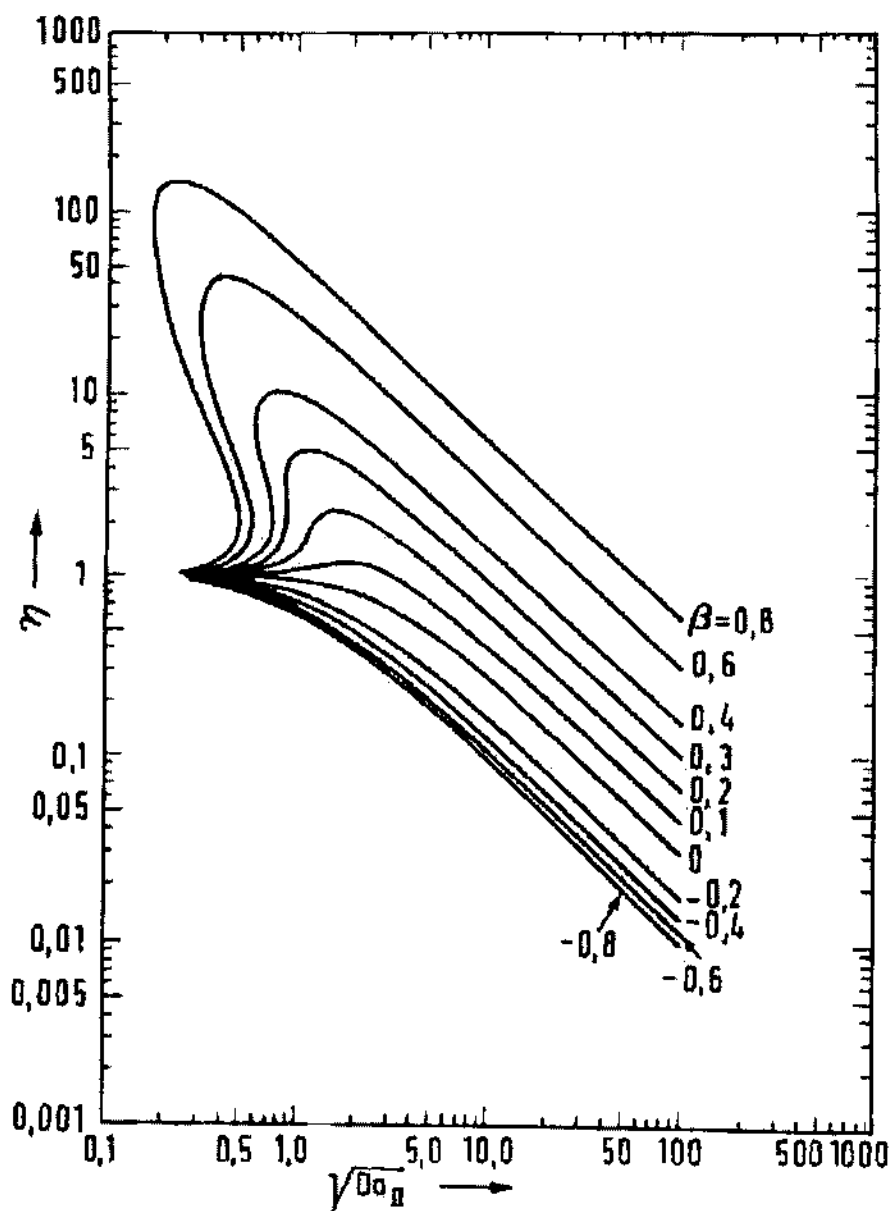
- Thông số về độ tăng nhiệt độ cực đại (xem phương trình 5.89)

$$\beta = \frac{(-\Delta_R H)DeC_{A,S}}{\lambda_e T_S} = \frac{T_{\text{max}} - T_S}{T_S} \quad (5.92)$$

Với giá trị bằng số của thông số Arrhenius $\gamma = 20$, đồ thị dưới đây (hình 5.7) cho thấy quan hệ của hệ số sử dụng bề mặt bên trong vật rắn với $\sqrt{\text{DaII}}$ và β .

Đồ thị cho thấy rằng, ở những phản ứng tỏa nhiệt ($\beta > 0$) hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn η có thể rất lớn hơn 1, là vì trong lòng chất rắn nhiệt độ rất cao và do đó phản ứng xảy ra với vận tốc rất lớn, và việc giảm nồng độ trong phần tử rắn do khuếch tán trong không có ý nghĩa lớn để làm giảm vận tốc phản ứng. Ngược lại với những phản ứng thu nhiệt ($\beta < 0$) độ giảm nhiệt độ và nồng độ trong phần tử rắn cũng có tác động làm giảm vận tốc phản ứng, do đó hệ số sử dụng bề mặt bên trong giảm nhanh đáng kể.

$\beta = 0$ ứng với quá trình đẳng nhiệt $\Delta_R H = 0$ hoặc $\lambda_e T_S \gg (-\Delta_R H).D_e.C_{A,S}$ và giống hệt đường cong III đối với 1 phần tử hình cầu như đã trình bày ở hình 5.5.



Hình 5.7: Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của vật rắn như là một hàm số của $\sqrt{Da_{II}}$ cho phản ứng bậc 1 trong phần tử cầu, không đẳng nhiệt.

$$\gamma = E/RT_s = 20 ; \beta = (-\Delta_R H) De.C_{A,s}/\lambda_s T_s.$$

Từ hình 5.7 cũng cho thấy rằng với những phản ứng tỏa nhiệt mạnh ($\beta > 0,3$) các đường cong uốn mạnh sang phía bên trái, và độ dốc sang bên trái càng lớn, khi giá trị β càng lớn. Cũng thấy được rằng, ở đây với một giá trị $\sqrt{Da_{II}}$ duy nhất trong phạm vi $\sqrt{Da_{II}} < 1$ có thể có đến 3 giá trị của η .

Ở trạng thái ổn định, nhiệt lượng tỏa ra do phản ứng hoá học và nhiệt lượng truyền đi do dẫn nhiệt trong 1 đơn vị thời gian phải là như nhau. Điều kiện đó là phải đảm bảo với bất

kỳ phân bố nhiệt độ nào trong nội bộ phân tử rắn. Với một đường cong phân bố nhiệt độ bất kỳ (với 1 giá trị bất kỳ của β) nghiệm với η cao nhất tương ứng với Gradient nhiệt độ lớn nhất. Điều đó có nghĩa là, *các quá trình vận tải vật lý hoàn toàn quyết định tiến trình của quá trình chuyển hoá tổng thể trong phân tử rắn*. Mặt khác, nghiệm với những giá trị η thấp ($\eta \approx 1$) tương ứng với gradient nhiệt độ rất thoải và vận tốc của quá trình chuyển hoá tổng thể được quyết định bởi phản ứng hoá học. Nghiệm thứ 3 đưa đến những giá trị trung bình của η như là một trạng thái giả ổn định tương tự như điều kiện giả ổn định đã xét ở hình 5.2.

1.3.5. Tác dụng tương hỗ của các quá trình vận tải bên ngoài, vận tải bên trong và phản ứng hoá học

Như ở phần trên đã đề cập đến phản ứng hoá học giữa vật rắn và dòng của môi trường liên tục, phản ứng có xúc tác với chất xúc tác nói chung không bị tiêu hao và cấu trúc của chúng cũng được xem là không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng.

Với các phản ứng dị thể không xúc tác vấn đề cũng tương tự, có điều ở các phản ứng này vật rắn tiêu hao dần và hình thành một lớp sản phẩm rắn bao quanh phân tử rắn mới.

Với phản ứng xúc tác dạng:



Xảy ra trên bề mặt xúc tác, ta đã chấp nhận các giả thiết:

- a) Phản ứng là không thuận nghịch.
- b) Xúc tác không xối, do đó không có giai đoạn khuếch tán bên trong (giai đoạn 2 và 6).
- c) Động học của các quá trình chuyển hoá (giai đoạn 3,4,5 hấp phụ, phản ứng hoá học và nhả hấp phụ) được mô tả bằng một hàm luỹ thừa.

Để xem xét ảnh hưởng lẫn nhau của quá trình vận tải bên trong, vận tải bên ngoài và phản ứng hoá học ta loại trừ giả thiết (b) và xem như phản ứng bậc 1 với:

$$r_s = k_s.C_A$$

Ta có:

Lượng chất A được vận tải đến một đơn vị diện tích bề mặt ngoài của phân tử xúc tác là:

$$J_A = \beta(C_{A,F} - C_{A,S}) \quad (5.94)$$

và lượng chất A được chuyển hoá do phản ứng hoá học trên bề mặt bên ngoài và bề mặt bên ngoài của phân tử rắn là:

$$(\dot{n}_A)_R = k_s S_n C_{A,S} + k_s S_l \bar{C}_A \quad (5.95)$$

trong đó:

k_s : là hằng số vận tốc phản ứng trên bề mặt xúc tác;

S_n, S_t : bề mặt bên ngoài và bên trong của phần tử xúc tác;

$C_{A,S}$: nồng độ cấu tử A trên bề mặt ngoài xúc tác;

$\bar{C}_A$: nồng độ trung bình của cấu tử A trong phần tử xúc tác.

Nhờ đại lượng hệ số sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác, ta tính được $\bar{C}_A$:

$$\eta = \frac{k_{vs} \cdot \bar{C}_A}{k_{vs} \cdot C_{A,S}} = \frac{k_s \cdot \bar{C}_A}{k_s \cdot C_{A,S}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{A,S}} \quad (5.96)$$

$$\bar{C}_A = C_{A,S} \cdot \eta \quad (5.97)$$

Sử dụng phương trình này, từ phương trình (5.95) ta tính được vận tốc phản ứng tương ứng với một đơn vị diện tích bề mặt ngoài của xúc tác:

$$r_{S,n} = \frac{(\dot{n}_A)_R}{S_n} = k_s C_{A,S} \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right) \quad (5.98)$$

Trong điều kiện ổn định phải có :

$$J_A = r_{S,n} \quad (5.99)$$

Đem thế phương trình (5.94) và (5.98) vào phương trình (5.99) ta có nồng độ của cấu tử A trên bề mặt là:

$$\begin{aligned} k_s \cdot C_{A,S} \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right) &= \beta (C_{A,F} - C_{A,S}) = \beta C_{A,F} - \beta C_{A,S} \\ C_{A,S} [\beta + k_s \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right)] &= \beta \cdot C_{A,F} \\ C_{A,S} &= \frac{\beta C_{A,F}}{\beta + k_s (1 + \eta \frac{S_t}{S_n})} \end{aligned} \quad (5.100)$$

Đây là phương trình xác định nồng độ cấu tử A trên mặt ngoài phần tử xúc tác.

Vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị diện tích bề mặt ngoài xúc tác tính được như là một hàm của $C_{A,F}$ nếu như đem thế phương trình (5.100) vào phương trình (5.98):

$$(r_{eff})_{S_n} = k_s \cdot \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right) \frac{\beta \cdot C_{A,S}}{\beta + k_s \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right)}$$

$$= \frac{(r_{\text{eff}})_{V_s}}{(S_n)_{V_s}} = \frac{(r_{\text{eff}})_{m_s}}{(S_n)_{m_s}} = \frac{C_{A,F}}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right)}}$$

$$(r_{\text{eff}})_{S_n} = (k_{\text{eff}})_{S_n} \cdot C_{A,F} \quad (5.101)$$

Ở đây:

$(r_{\text{eff}})_{V_s}, (r_{\text{eff}})_{m_s}$: là vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị thể tích và một đơn vị khối lượng xúc tác.

$(S_n)_{V_s}$: là diện tích bề mặt bên trong tính trên 1 đơn vị thể tích xúc tác.

$(S_n)_{V_s}$ và $(S_n)_{m_s}$: bề mặt bên ngoài tính cho một đơn vị thể tích và một đơn vị khối lượng xúc tác.

$(k_{\text{eff}})_{S_n}$ là hằng số vận tốc phản ứng tính cho một đơn vị diện tích bề mặt ngoài xúc tác.

Rõ ràng từ phương trình (5.101) ta có:

$$(k_{\text{eff}})_{S_n} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s \left(1 + \eta \frac{S_t}{S_n} \right)}} = \frac{(k_{\text{eff}})_{V_s}}{(S_n)_{V_s}} = \frac{(k_{\text{eff}})_{m_s}}{(S_n)_{m_s}} \quad (5.102)$$

$(k_{\text{eff}})_{V_s}$ và $(k_{\text{eff}})_{m_s}$ là hằng số vận tốc phản ứng hiệu dụng tính cho một đơn vị thể tích và một đơn vị khối lượng xúc tác.

Chẳng hạn với hạt xúc tác hình cầu, bán kính R_s thì :

$$(S_n)_{V_s} = \frac{S_n}{V_n} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R_s^2}{\frac{4}{3} \pi R_s^3} = \frac{3}{R_s}$$

và

$$(S_n)_{V_s} = \frac{S_n}{m_s} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R_s^2}{\frac{4}{3} \pi R_s^3 \rho_s} = \frac{3}{R_s \cdot \rho_s}$$

$\rho_s = m_s/V_s$: là khối lượng riêng biểu kiến của xúc tác. Từ đây người ta có thể tính được vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị khối lượng xúc tác dạng hạt cầu $(r_{\text{eff}})_{m_s}$ là :

$$\begin{aligned} (r_{\text{eff}})_{m_s} &= (S_n)_{m_s} (k_{\text{eff}})_{S_n} \cdot C_{A,F} = \\ &= \frac{3}{R_s \rho_s} \cdot \frac{C_{A,F}}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s \left(1 + \eta \frac{R_s}{3} (S_t)_{V_s} \right)}} = (k_{\text{eff}})_{m_s} \cdot C_{A,F} \end{aligned} \quad (5.103)$$

Để tính toán sự phụ thuộc của hằng số vận tốc phản ứng k_s và nhiệt độ theo phương trình Arrhenius phải lấy nhiệt độ T_s trên bề mặt ngoài xúc tác.

Hệ số sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác η trong công thức trên phải lấy tùy theo trường hợp phân tử đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt. Nghĩa là nếu trong phân tử xúc tác tồn tại gradient nhiệt độ, phải lấy η theo đồ thị hình 5.7. Trường hợp phân tử xúc tác hình cầu đẳng nhiệt ta tính η theo phương trình (5.83) hoặc thay giá trị của η theo các trường hợp đặc biệt với $\sqrt{DaII} \ll 1$; $\sqrt{DaII} > 3$ và $\sqrt{DaII} \gg 1$ vào phương trình (5.102) và (5.103) ở trên. Chẳng hạn với giá trị của η từ phương trình (5.83) với một phân tử hình cầu ta tính được :

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \cdot \frac{C_{A,F}}{\left\{ \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s \left[1 + \frac{R_s (St)_{v_s}}{\sqrt{DaII}} \left(\frac{1}{\tanh \sqrt{DaII}} - \frac{1}{\sqrt{DaII}} \right) \right]} \right\}} \quad (5.104)$$

với những trường hợp đặc biệt khác phương trình (5.104) có dạng như sau:

1.1) Phản ứng chậm trong phân tử xốp :

$\sqrt{DaII} \ll 1$ nghĩa là $\eta \approx 1$

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \cdot \frac{C_{A,F}}{\frac{1}{\beta} + \frac{3}{k_s (3 + R_s (St)_{v_s})}} \quad (5.104a)$$

Các trường hợp giới hạn:

$$\frac{1}{\beta} \ll \frac{3}{k_s [3 + R_s (St)_{v_s}]} \text{ thì: } (r_{eff})_{ms} = \frac{k_s}{R_s \cdot \rho_s} [3 + R_s (St)_{v_s}] C_{A,F} \quad (5.104b)$$

$$\frac{1}{\beta} \gg \frac{3}{k_s [3 + R_s (St)_{v_s}]} \text{ thì: } (r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \cdot \rho_s} \beta C_{A,F} \quad (5.104c)$$

Phản ứng hoá học nhanh trong phân tử xốp:

$$\sqrt{DaII} \geq 3 \text{ nghĩa là: } \eta = \frac{3 \cdot (\sqrt{DaII} - 1)}{DaII}$$

$$\text{Và: } R_s (St)_{v_s} \gg \frac{DaII}{\sqrt{DaII} - 1}$$

Thì :

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \cdot \frac{C_{A,F}}{\left[\frac{1}{\beta} + \frac{R_s}{De(\sqrt{DaII} - 1)} \right]} \quad (5.104d)$$

Các trường hợp giới hạn:

$$\sqrt{DaII} \gg 1 \text{ và } \frac{1}{\beta} \ll \frac{R_s}{De \cdot \sqrt{DaII}}$$

thì:

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \sqrt{k_s (St)_{v_s} De} \cdot C_{A,F} \quad (5.104e)$$

$$\frac{1}{\beta} \gg \frac{R_s}{De \sqrt{DaII}} \text{ thì :}$$

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \beta \cdot C_{A,F} \quad (5.104f)$$

2) Phản ứng trên bề mặt của ngoài của những phân tử rắn không xốp :

$$(St)_{v_s} = 0$$

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \frac{C_{A,F}}{\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s} \right)} \quad (5.104g)$$

Các trường hợp giới hạn:

$$\frac{1}{\beta} \ll \frac{1}{k_s} \quad (r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \cdot \rho_s} k_s \cdot C_{A,F} \quad (5.104i)$$

$$\frac{1}{\beta} \gg \frac{1}{k_s} \quad (r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \cdot \rho_s} \beta C_{A,F} \quad (5.104h)$$

Nếu như $\sqrt{DaII} \ll 1$ thì không gian xốp bên trong của vật liệu rắn trên thực tế là sẽ được tận dụng hết ($\eta \approx 1$) và nồng độ các cấu tử ở không gian bên trong phân tử chất rắn gần như là hằng số (phương trình 5.104a đến 5.104e). Nhưng nồng độ bên trong không gian đó lớn đến mức nào thì lại phụ thuộc vào ảnh hưởng tương đối của hệ số cấp khối β .

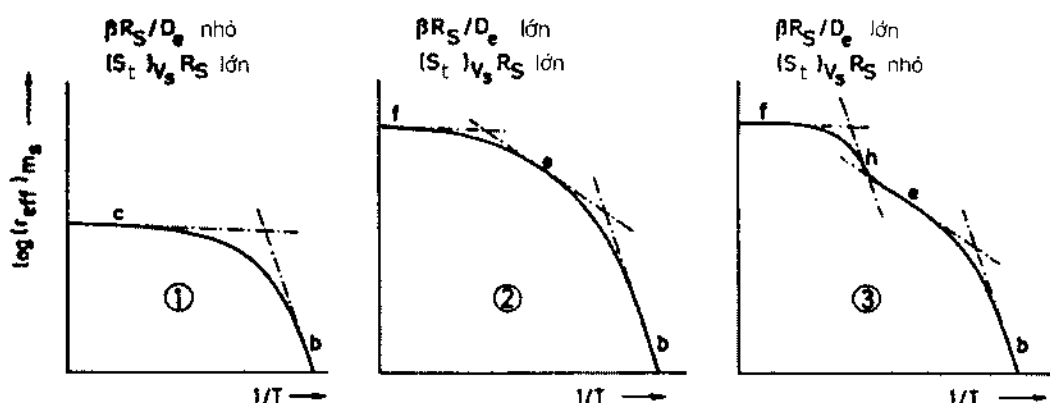
Nếu như $\beta \gg k_s [3 + R_s(S_l)_{v_s}]/3$ thì $(r_{eff})_{ms}$ chỉ hoàn toàn được quyết định bởi phản ứng hoá học (phương trình 5.104h).

Nếu như $\sqrt{DaII} \geq 3$ thì phản ứng sẽ xảy ra chủ yếu ở miền gần với mặt ngoài của phân tử rắn. Nghĩa là bề mặt mao quản trên thực tế sẽ không mấy được sử dụng (phương

trình 5.104d đến 5.104f). Nếu như $\sqrt{DaII} \gg 1$ và $\beta \gg De\sqrt{DeII} / R_s$ thì $(r_{eff})_{ms}$ tỷ lệ thuận với $\sqrt{k_s \cdot (S_t)_{v_s} \cdot De}$ (phương trình 4-104e), ngược lại nếu $\beta \ll$, thì $(r_{eff})_{ms}$ tỷ lệ thuận với β .

Với những phân tử pha rắn không xốp, nghĩa là $(S_t)_{v_s} = 0$ (phương trình 5.104-g), như đã đề cập trên đây, ở những trường hợp giới hạn, vận tốc của quá trình có thể được quyết định bởi phản ứng hoá học ($k_s \ll \beta$ - phương trình 5-104h) và bởi vận tốc của quá trình vận tải chất ($k_s \gg \beta$ - phương trình 5-104i). Các phương trình tốc độ hiệu dụng của quá trình là như nhau trong tất cả các trường hợp khi mà vận tốc chung của quá trình được quyết định bởi quá trình vận tải chất (xem các phương trình 5.104c, 5.104f và 5.104i).

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của vận tốc phản ứng hiệu dụng ở đây chịu ảnh hưởng rất nhiều vào các quá trình vận tải vật lý, trong khi các quá trình đó lại ít bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ so với chính phản ứng hoá học. Nếu như ta biểu diễn $\log(r_{eff})_{ms}$ là một hàm của $1/T$ lên đồ thị (hình 5.8) ta thấy rằng góc nghiêng của tiếp tuyến với đường cong là một thước đo năng lượng hoạt hoá của vận tốc hiệu dụng của phản ứng. Năng lượng hoạt hoá của chính phản ứng hoá học chỉ có thể thấy được ở đường cong tại những miền nhiệt độ rất thấp, nghĩa là ở những giá trị rất lớn của $1/T$ và khi đó vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính tương ứng với phương trình (5.104b) - đoạn b của đường cong.



Hình 5.8: Sơ đồ mô tả sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng hiệu dụng $(r_{eff})_{ms}$ vào nhiệt độ.

Khi nhiệt độ tăng lên, thì hoặc là quá trình vận tải chất trực tiếp quyết định vận tốc hiệu dụng của phản ứng (đường cong 1, đoạn c) và khi $\beta R_s / De \ll \sqrt{DaII}$, hoặc là cho đến khi vượt qua miền nhiệt độ tương ứng phương trình (4.104e). Trong vùng nhiệt độ này (đường cong 2, đoạn e) năng lượng hoạt hoá xác định được bằng thực nghiệm chỉ bằng khoảng 0,5 năng lượng hoạt hoá của chính phản ứng hoá học, vì theo (5.104e) ta có :

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{3}{R_s \rho_s} \sqrt{k_s \cdot (S_t)_{v_s} \cdot De} \cdot C_{A,s} = \frac{3 \cdot C_{A,F}}{R_s \cdot \rho_s} \sqrt{(k_0)_s (S_t)_{v_s} \cdot De} \cdot e^{-\frac{E}{2RT_s}} \quad (5.105)$$

Ở những quá trình phản ứng với những chất rắn xốp (xúc tác) có bề mặt bên trong tương đối nhỏ, khi tăng nhiệt độ (trị số $1/T$ giảm dần) tiếp theo miền nhiệt độ với năng lượng

hoạt hoá đo được chỉ bằng khoảng 0,5 năng lượng hoạt hoá của phản ứng, sẽ tiếp đến miền nhiệt độ mà ở đó, ta xác định được năng lượng hoạt hoá của phản ứng hoá học (đường cong 3 đoạn h). Điều đó chính là vì khi nhiệt độ tăng lên, phản ứng sẽ xảy ra ở mặt ngoài của xúc tác (phần tử rắn) và bề mặt bên trong hoàn toàn không có ý nghĩa gì nữa, và vận tốc của quá trình hoàn toàn được quyết định bởi vận tốc hiệu dụng của phản ứng trên mặt ngoài của phần tử.

Những phân tích trên đây cho thấy rằng xác định năng lượng hoạt hoá của những phản ứng dị thể bằng thực nghiệm thường không thu được giá trị thật ứng với phản ứng hoá học và khi ngoại suy kết quả thực nghiệm cho những miền nhiệt độ khác, có thể phạm những sai lầm. Mặt khác, sai lầm này cũng có thể mắc phải, khi ta ngoại suy kết quả đó cho những miền kích thước hạt khác nhau.

Với các phản ứng không xúc tác, giá trị những điều đã phân tích ở trên đây cũng tương tự.

1.3.6. Quá trình khuếch tán trong vật rắn xốp

Như đã biết, ảnh hưởng của vận tải chất bên trong (khuếch tán mao quản) lên quá trình phản ứng giữa một pha liên tục và một pha rắn được đặc trưng bởi chuẩn số Damkohler II. Chuẩn số này phụ thuộc vào hằng số vận tốc phản ứng hoá học, kích thước hình học tương đương của phần tử rắn và hệ số khuếch tán hiệu dụng De.

Nếu như pha liên tục là chất khí, quá trình vận tải chất trong hệ thống mao quản của vật rắn xốp tuân theo cơ chế *khuếch tán phân tử* khi bước chạy tự do của phân tử nhỏ hơn đường kính trung bình của mao quản, nghĩa là:

$$\lambda \ll d_{mq} \quad \text{hay} \quad \lambda/d_{mq} \ll 1$$

Trường hợp ngược lại, nghĩa là khi $\lambda \gg d_{mq}$ hay $\lambda/d_{mq} \gg 1$ quá trình khuếch tán trong hệ mao quản của vật rắn tuân theo cơ chế *vận tải Knudsen*. Khi giữa các đầu của mao quản tồn tại gradient áp suất, ngoài các dòng khuếch tán đã kể trên còn có *dòng chảy Poiseuille*. Đồng thời khi các phân tử khí bị hấp phụ lên thành các mao quản có độ linh động nhất định, thì các phân tử đã bị hấp phụ đó sẽ “trượt” trên thành mao quản (theo chiều nồng độ trên bề mặt giảm dần) và tạo nên *dòng khuếch tán bề mặt* của các phân tử đã bị hấp phụ.

1.3.6.1. Khuếch tán phân tử trong pha khí

Theo định luật Fick 1, nếu trong pha liên tục có cấu tử A và cấu tử B và tồn tại gradient nồng độ của cấu tử A theo phương y nào đó, dC_A/dy , thì trong điều kiện ổn định mặt độ dòng khuếch tán cấu tử A là :

$$J_A = -D_{A,B} \cdot \frac{dC_A}{dy} = -D_{A,B} \cdot C \cdot \frac{dx_A}{dy} \quad (5.106)$$

Bảng 5-2. Hằng số lực Lennard-Jones

Các hợp chất	$\frac{\epsilon}{k_B}$ [K]	σ [10^{-10} m]
Aceton	560,2	460,0
Acetylen	231,8	403,3
Amoniac	558,3	290,0
Argon	93,3	354,2
Benzen	412,3	534,9
Brom	507,9	429,6
i-Butan	330,1	527,8
Chlor	316	421,7
Chloroform	340,2	538,9
HCl	344,7	333,9
Cyan	348,6	436,1
HCN	569,1	363,0
Cyclohexan	297,1	618,2
Cyclopropan	248,9	480,7
Ethan	215,7	444,3
Ethanol	362,6	453,0
Ethylen	224,7	416,3
Fluor	112,6	335,7
Helium	10,22	255,1
n-Hexan	339,3	594,9
Iod	474,2	516,0
HI	288,7	421,1
Cacondioxid	195,2	394,1
Cacondisulfua	467	448,3
Cacondioxid	91,7	369,0
Cacondisulfua	336	413,0
Krypton	178,9	365,5
Không khí	78,6	371,1
Methan	148,6	375,8
Methanol	481,8	362,6
CH ₂ Cl ₂	356,3	489,8
CH ₃ Cl	350	418,2
Neon	32,8	282,0
n-Pentan	341,1	578,4
Propan	237,1	511,8
n-Propanol	576,7	454,9
Propen	298,9	467,8
Thủy ngân	750	296,9
Oxy	106,7	346,7
SO ₂	335,4	411,2
H ₂ S	301,1	362,3
Nitơ	71,4	379,8
NO ₂	116,7	349,2
NO	232,4	382,8
CCl ₄	322,7	594,7
Nước	809,1	264,1
Hidro	59,7	282,7

Bảng 5-3. Các giá trị của hàm tích phân Ω_{AB} phụ thuộc vào $k_B T/\epsilon_{AB}$.

$\frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}$	Ω_{AB}	$\frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}$	Ω_{AB}
0,30	2,662	2,7	0,9770
0,35	2,476	2,8	0,9672
0,40	2,318	2,9	0,9576
0,45	2,184	3,0	0,9490
0,50	2,066	3,1	0,9406
0,55	1,966	3,2	0,9328
0,60	1,877	3,3	0,9256
0,65	1,798	3,4	0,9186
0,70	1,729	3,5	0,9120
0,75	1,667	3,6	0,9058
0,80	1,612	3,7	0,8998
0,85	1,562	3,8	0,8942
0,90	1,517	3,9	0,8888
0,95	1,476	4,0	0,8836
1,00	1,439	4,1	0,8777
1,05	1,406	4,2	0,8740
1,10	1,375	4,3	0,8694
1,15	1,346	4,4	0,8652
1,20	1,320	4,5	0,8610
1,25	1,296	4,6	0,8568
1,30	1,273	4,7	0,8530
1,35	1,253	4,8	0,8492
1,40	1,233	4,9	0,8456
1,45	1,215	5,0	0,8422
1,50	1,198	6	0,8124
1,55	1,182	7	0,7896
1,60	1,167	8	0,7712
1,65	1,153	9	0,7556
1,70	1,140	10	0,7424
1,75	1,128	20	0,6640
1,80	1,116	30	0,6232
1,85	1,105	40	0,5960
1,90	1,094	50	0,5756
1,95	1,084	60	0,5596
2,00	1,075	70	0,5464
2,1	1,057	80	0,5352
2,2	1,041	90	0,5256
2,3	1,026	100	0,5130
2,4	1,012	200	0,4644
2,5	0,9996	400	0,4170
2,6	0,9878		

D_{AB} gọi là hệ số khuếch tán phân tử trong hệ 2 cấu tử và phụ thuộc vào đặc trưng của các chất trong hệ, nhiệt độ, nồng độ tổng cộng và suất chung. Theo lý thuyết động học phân tử, Enskog và Chapman đã đưa ra biểu thức tính D_{AB} :

$$D_{A,B} = 0,0018583 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{]}. \quad (5.107)$$

trong đó:

T là nhiệt độ của hệ (Kelvin);

M_A, M_B khối lượng mol của 2 cấu tử (kg/kmol);

p áp suất của hệ (atm);

σ_{AB} hằng số lực của hàm thế Lennard-Jones (10^{-10} m);

Ω_{AB} giá trị của hàm tích phân phụ thuộc vào hàm thế Lennard. Giá trị của Ω_{AB} được cho trong các sổ tay tính toán động học và nhiệt động học các chất khí, chất lỏng cùng với các giá trị của ϵ_{AB} . Bảng 5.3 cũng trích các giá trị của hàm tích phân Ω_{AB} .

Trường hợp phải tính, có thể tính như sau:

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B} \quad (5.108)$$

$$\frac{k \cdot T}{\epsilon_A} = 1,3 \frac{T}{T_{Ath}} \quad (5.109)$$

$$\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B) \quad (5.110)$$

$$\sigma_A = 1,18 \cdot V_{Ath}^{1/3} \quad (5.111)$$

trong đó:

T_{Ath}, V_{Ath} là nhiệt độ tới hạn [K] và thể tích tới hạn [cm^3/mol] của cấu tử A ở nhiệt độ ngưng tụ dưới áp suất thường (các đại lượng này cũng thường được cho trong các tài liệu tham khảo). Bảng 5.4 trích thể tích phân tử của một số chất.

Bảng 5-4. Thể tích nguyên tử lựa chọn tính theo $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ để ước định thể tích phân tử theo $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ tại nhiệt độ sôi, 1 bar

Carbon		14,8
Hidro		3,7
Oxy	Nói chung (-O-)	7,4
	Các hợp chất carbonyl, axit	12,0
	Trong các ester metyl	9,1

Bảng 5.4 tiếp theo

	Trong các ester cao hơn và ether	11,0
	Các hợp chất chứa S, P, N	8,3
Nitơ	Nối đôi	15,6
	Admin bậc nhất	10,5
	Admin bậc hai	12,0
Brom		27,0
Clo	Đứng cuối	21,0
	Không đứng cuối	24,6
Flor		8,7
Iod		37,0
Lưu huỳnh		25,6
Các vòng	Vòng 3 cạnh	-6,0
	Vòng 4 cạnh	-8,5
	Vòng 5 cạnh	-11,5
	Vòng 6 cạnh	-15,0
	Naphtalen	-30,0
	Anthracen	-47,5

Ví dụ:

Etanol C_2H_5OH

$$2.14,8 + 7,4 + 6.3,7 = 59,2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} (62,4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1})^*$$

Benzen C_6H_6

$$6.14,8 + 6.3,7 - 15 = 96,0 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} (96,0 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1})^*$$

* - Số liệu thực nghiệm.

Như vậy bằng các biểu thức (5.107- 5.111) rõ ràng có thể tính được hệ số khuếch tán phân tử D_{AB} dùng để tính mật độ dòng vận tải chất theo phương thức khuếch tán trong không gian khí tự do.

Quá trình khuếch tán khí và chất lỏng trong hệ thống mao quản của vật liệu xốp phức tạp hơn và với cường độ thấp hơn nhiều so với khuếch tán trong không gian tự do. Sự sai khác đó về độ lớn của mật độ dòng khuếch tán phụ thuộc vào cấu trúc của hệ mao quản mà biểu hiện chủ yếu là phụ thuộc vào phần không gian tự do (độ xốp tổng cộng của vật liệu) và cấu hình của các mao quản riêng biệt như: sự thay đổi tiết diện ngang dọc theo chiều dài mao quản, sự ngoằn ngoèo của mao quản, hay nói một cách khác là tính không song song của từng mao quản so với phương khuếch tán. Những đặc trưng phức tạp này của hệ mao

quán được biểu thị bằng một đại lượng gọi là Labyrinth-factor hay còn gọi là Tortousity-factor ký hiệu là τ .

Như vậy nếu ký hiệu mật độ dòng khuếch tán cấu tử A với hệ 2 cấu tử trong không gian xốp của vật thể rắn là J_{Aeff} sử dụng định luật Fick ta có:

$$J_{Aeff} = - \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dy} \quad (5.112)$$

$$J_{Aeff} = - D_{Aeff} \cdot \frac{dC_A}{dy} \quad (5.113)$$

Cũng có nghĩa là $D_{Aeff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB}$ và được gọi là hệ số khuếch tán hiệu dụng của cấu tử

A trong vật thể xốp.

Nếu trong hệ có số cấu tử $n \geq 3$ thì quá trình khuếch tán phân tử rất phức tạp và việc tính toán quá trình bằng sử dụng định luật Fick sẽ không thỏa đáng. Vì khi đó các phân tử tham gia vào quá trình khuếch tán sẽ “mang” nhau đi hoặc cản trở nhau. Để tính toán quá trình khuếch tán trong hệ nhiều cấu tử ($n \geq 3$) phải sử dụng phương trình Maxwell-Stephan:

$$C \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{j_j \cdot x_i - j_i \cdot x_j}{D_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.114)$$

Với C là nồng độ tổng cộng của các cấu tử trong hệ ($C = \sum C_i$). Rõ ràng theo phương trình (5.114) mật độ dòng khuếch tán J_i và J_j của mọi cấu tử trong hệ sẽ phụ thuộc vào gradient nồng độ ∇x_i của tất cả các cấu tử. Việc tính toán quá trình khuếch tán trong hệ nhiều cấu tử được trình bày trong các tài liệu chuyên khảo.

1.3.6.2. Khuếch tán phân tử trong pha lỏng

Hệ số khuếch tán phân tử trong pha lỏng nói chung không xác định được bằng phương pháp tính toán mà phải xác định bằng thực nghiệm. Chỉ trong những dung dịch loãng có thể dùng biểu thức kinh nghiệm của Wilke và Chang ^{*/} để tính hệ số khuếch tán cho cấu tử đã được hoà tan:

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{T(X \cdot M_B)^{0,5}}{\eta(V_{th})^{0,6}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5.114.a)$$

trong đó :

M_B : khối lượng mol của dung môi kg/kmol;

η : độ nhớt động của dung dịch g/cm.s;

X: thông số liên kết:

^{*/} - C. R. Wilke & P. Chang AIChEJ. 1(1955) 264.

$$\begin{aligned}
 X &= 2,6 \text{ với nước (H}_2\text{O)}; \\
 &= 1,9 \text{ với metanol (CH}_3\text{OH)}; \\
 &= 1,5 \text{ với ethanol (C}_2\text{H}_5\text{OH)}; \\
 &= 1 \text{ với benzen (C}_6\text{H}_6\text{)}.
 \end{aligned}$$

1.3.6.3. Khuếch tán Knudsen

Khi áp suất trong hệ thống mao quản thấp và (hoặc là) đường kính của hệ mao quản nhỏ, nghĩa là $d_{mq}/\lambda \ll 1$, khi đó các phân tử khuếch tán ít va chạm vào nhau mà chủ yếu là va chạm vào thành mao quản. Các phân tử được vận chuyển dọc theo mao quản theo cơ chế khuếch tán Knudsen. Khác với cơ chế khuếch tán phân tử, ở đây các cấu tử khuếch tán như độc lập với nhau và khái niệm dòng vận tải và dòng khuếch tán trong trường hợp này hoàn toàn đồng nhất.

Hệ số khuếch tán Knudsen cũng được tính theo lý thuyết động học phân tử:

$$D_{ki} = 4850 d_{mq} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}. \quad (5.115)$$

Trong biểu thức (5.115) d_{mq} là đường kính mao quản, tính bằng cm. T là nhiệt độ (Kelvin) và M_i là khối lượng mol của cấu tử i (kg/kmol).

Tương tự như trong cơ chế khuếch tán phân tử, dòng khuếch tán Knudsen trong hệ mao quản cũng phụ thuộc vào cấu trúc mao quản cho nên:

$$(D_{ki})_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ki} = \frac{\varepsilon d_{mq}}{\tau} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (5.116)$$

Về thực chất hệ số Labyrith trong khuếch tán Knudsen có thể khác với giá trị của nó trong khuếch tán phân tử nhưng cho đến nay trong tính toán người ta lấy 2 giá trị này như nhau.

1.3.6.4. Khuếch tán trong vùng chuyển tiếp

Ở các phản ứng xúc tác cũng như các phản ứng không xúc tác giữa pha rắn và pha khí, quá trình vận tải chất trong hệ thống mao quản của vật rắn xốp có thể (thông thường) xảy ra theo cơ chế khuếch tán trong vùng chuyển tiếp giữa khuếch tán phân tử và khuếch tán Knudsen. Điều đó xảy ra khi $\lambda \approx d_{mq}$. Khi đó mật độ dòng của cấu tử A J_A (mol/m².s) trong hệ 2 cấu tử như đã biết (theo định luật Fick I) sẽ là :

$$J'_A = - \frac{p}{RT} \cdot D_{eff} \cdot \frac{dx_A}{dy} \quad (5.117)$$

trong đó :

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1 - \chi X_A}{D_{\text{ABeff}}} + \frac{1}{D_{\text{KAeff}}}} \quad (5.118)$$

Với: D_{ABeff} : hệ số khuếch tán hiệu dụng của các cấu tử A, B trong vật xốp (m^2/s);

D_{KAeff} : hệ số khuếch tán Knudsen hiệu dụng của cấu tử A;

χ : tương quan mật độ dòng của 2 cấu tử A và B.

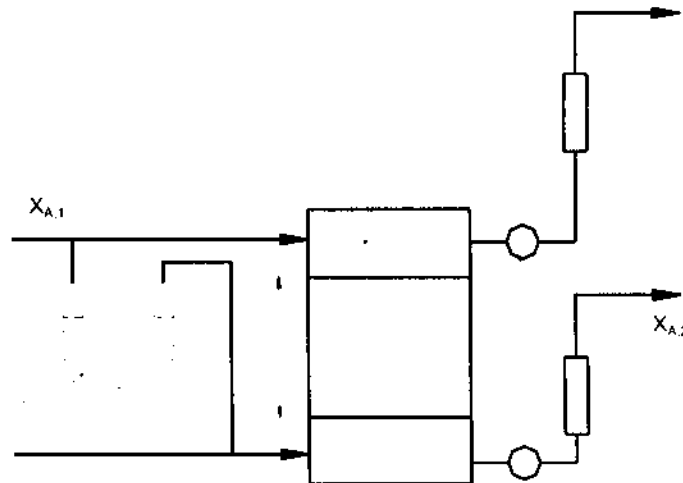
$$\chi = 1 + \frac{J_B}{J_A} \quad (5.119)$$

Rõ ràng nếu như hệ chuyển hoá $A \rightarrow B$ không thay đổi thể tích thì $J_A = -J_B$ do đó $\chi = 0$. Trường hợp phản ứng kèm theo sự thay đổi thể tích và hệ 2 cấu tử khuếch tán ngược chiều nhau như đã đề cập thì:

$$J_A/J_B = -\sqrt{M_A/M_B} \quad (5.120)$$

1.3.6.5. Phương pháp xác định hệ số khuếch tán hiệu dụng

Trong vật thể xốp các mao quản liên kết với nhau rất phức tạp, do đó hệ số khuếch tán hiệu dụng D_{eff} chỉ có thể tính được từ hệ số khuếch tán Knudsen hiệu dụng D_{KAeff} . Vì vậy trong thực tế thường hệ số khuếch tán hiệu dụng được xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp tĩnh của Wicke-Kallenbach (hình 5.9) và theo phương pháp xung của Schneider-Smith.



Hình 5-9: Thiết bị để xác định hệ số khuếch tán hiệu dụng trong vật rắn xốp dưới áp suất không đổi.

trong đó: 1. Buồng đo; 2. Máy phân tích nồng độ các cấu tử A,B;
3. Lưu lượng kế; 4. áp kế.

Theo phương pháp tính tương ứng hình 5.9 tính được hệ số khuếch tán hiệu dụng D_{eff} theo biểu thức sau:

$$D_{\text{eff}} = -J_A \cdot \frac{\Delta y}{x_{A,2} - x_{A,1}} \cdot \frac{RT}{P} \quad (5.121)$$

Trên cơ sở nhiều thực nghiệm một số tác giả cũng đã đưa những mô hình ước tính hệ số khuếch tán hiệu dụng như là một hàm của độ xốp ε (vì trên thực tế, về phương diện lý thuyết khó lòng có thể định lượng hay ước tính đại lượng hệ số Labyrinth τ):

Wakao và Smith tính hệ số khuếch tán hiệu dụng theo biểu thức:

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon^2 \cdot D_T \text{ và do đó } \frac{\varepsilon}{\tau} = \varepsilon^2 \rightarrow \frac{1}{\tau} = \varepsilon \quad (5.122)$$

Johnson- Steward đưa biểu thức tính:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{3} \cdot D_T, \text{ nghĩa là } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{3} \Rightarrow \tau = 3 \quad (5.123)$$

trong đó ε : độ xốp của vật liệu rắn xốp;

D_T : hệ số khuếch tán tính được theo cơ chế tương ứng trong không gian tự do.

Ngoài ra, trên thế giới còn nhiều biểu thức ước tính D_{eff} theo lý thuyết tương tự như (5.122, 5.123). Thực chất các biểu thức này chỉ nên áp dụng trên cơ sở kết quả thực nghiệm đối với một số vật liệu xốp nào đó, chúng không thể áp dụng một cách chung được. Con đường tốt nhất và là đúng đắn để xác định hệ số khuếch tán hiệu dụng là thực nghiệm.

Chương 6

TÍNH TOÁN CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Các loại xúc tác dị thể đã được sử dụng trong công nghiệp từ những năm đầu thế kỷ 20 và ngày càng có ý nghĩa hết sức quan trọng trong lĩnh vực công nghiệp hoá học nói riêng và trong công nghệ biến đổi chất nói chung. Đến nay, ước tính khoảng 70% quá trình công nghệ hoá học sử dụng xúc tác. Với những quá trình hiện đại, đến 90% số quá trình phản ứng dùng xúc tác.

Mặc dù xúc tác đã được sử dụng rộng rãi như vậy, nhưng vấn đề cơ chế của phản ứng xúc tác, kỹ thuật tính toán, điều khiển tối ưu các quá trình xúc tác cũng như những sự phụ thuộc của vận tốc quá trình vào xúc tác, chất mang, ... cho đến nay cũng không phải đã được giải quyết một cách rõ ràng.

Chương này trình bày những vấn đề về quá trình phản ứng xúc tác dị thể và các tính toán có thể, nhằm mô tả, tính toán quá trình và thiết kế thiết bị phản ứng xúc tác dị thể.

Trong các loại hình quá trình xúc tác, phổ biến nhất là phản ứng giữa các chất khí (hay hơi) trong sự có mặt của xúc tác rắn như phản ứng tổng hợp amoniac, oxyhoá SO_2 , NH_3 trong sản xuất axit sulfuric, axit nitric, tổng hợp metanol, các phản ứng cracking, reforming, ... trong công nghệ chế biến dầu mỏ. Vì vậy trọng tâm của chương này cũng là các quá trình phản ứng xúc tác khí - rắn.

I. VÀI NÉT VỀ XÚC TÁC RẮN

Phần lớn các chất xúc tác rắn là kim loại, oxit kim loại hoặc muối của chúng. Các kim loại được dùng phổ biến là các kim loại có khả năng thay đổi hoá trị như Cu, Fe, Co, Ni, Cr, V, Mo, Mn, Các kim loại hiếm như Ag, Pt, Pd cũng thường dùng làm xúc tác cho các phản ứng hydro hoá.

Oxit kim loại như MgO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO đã được dùng như là xúc tác và cũng là những oxit thường có khả năng thay đổi thành phần.

Trong xúc tác còn có những cấu tử nhằm làm tăng hay ổn định độ bền cơ cho xúc tác, hoặc làm tăng độ lựa chọn, tăng khả năng xúc tác. Loại cấu tử này được gọi là chất kích động.

Nói chung các chất xúc tác: kim loại, oxit kim loại hay muối của chúng thường được mang trên các chất mang, chất kích động cũng được mang cùng với xúc tác lên các chất mang đó. Chất mang nhằm phân bố các cấu tử xúc tác một cách đồng đều, rộng rãi làm cho xúc tác bền cơ, bền nhiệt, đặc biệt trên chất mang xúc tác đó, kim loại khó lòng có thể chảy mềm, kết dính hoặc kết tinh lại ở một cấu hình khác. Chất mang có thể trợ về phương diện xúc tác, cũng có thể có hoạt tính xúc tác. Chẳng hạn xúc tác platin được mang trên oxyt nhôm Al_2O_3 cho quá trình reforming xăng nặng, cả chất xúc tác (Pt) và chất mang (Al_2O_3) đều có hoạt tính xúc tác.

Hoạt tính của xúc tác giảm dần theo thời gian làm việc, ta gọi đó là quá trình *lão hoá xúc tác*. Với xúc tác kim loại, đó là quá trình kết tinh lại, kết dính lẫn nhau. Với xúc tác muối, đó là quá trình hao mòn cấu tử hoạt động.

Hoạt tính của xúc tác cũng có thể bị mất một cách nhanh chóng khi xúc tác tiếp xúc với một số hoá chất nào đó, chẳng hạn như PH_3 , AsH_3 , H_2S , CO , COS , ... Hiện tượng đó được gọi là *ngộ độc xúc tác* và các chất làm mất hoạt tính xúc tác như vậy được gọi là các *chất độc xúc tác*.

Ngộ độc xúc tác được chia ra ngộ độc thuận nghịch và ngộ độc không thuận nghịch. Bị ngộ độc thuận nghịch, xúc tác có thể tái sinh được và đạt đến hoạt tính ban đầu, còn bị ngộ độc không thuận nghịch, xúc tác hoàn toàn mất hoạt tính và phải thay thế xúc tác mới.

Vì các phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt xúc tác cho nên thường bề mặt xúc tác phải rất lớn, điều đó đạt được bằng cách phân tán tinh các phân tử xúc tác trên những chất mang có bề mặt riêng lớn như than hoạt tính (đến $1800m^2/g$), silicagen, oxit nhôm, ... hoặc cũng có thể phân tán tinh chúng ở dạng bột mịn trong huyền phù khối phản ứng (khi phản ứng xảy ra trong pha lỏng). Trong pha khí, xúc tác thường là những lớp gồm những phân tử hình cầu, hình trụ, trụ rỗng với bề mặt riêng rất lớn, với những mao quản nhỏ. Thường cấu trúc xốp của xúc tác bao gồm hệ thống mao quản phức tạp, đường kính từ vài phần trăm đến vài trăm micromet. Chính thành của các mao quản này hình thành nên bề mặt bên trong rất lớn của xúc tác.

Bề mặt riêng của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí trơ (phương pháp BET – Brunauer – Emmet - Teller) ở nhiệt độ thấp.

Khối lượng riêng biểu kiến của xúc tác là khối lượng riêng tính đến cả độ xốp của xúc tác và được xác định thường bằng phương pháp nén thuỷ ngân. Khối lượng riêng thực là khối lượng riêng không kể đến độ xốp và xác định bằng phương pháp Picnomet.

II. ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC DỊ THỂ (MACROKINETIC)

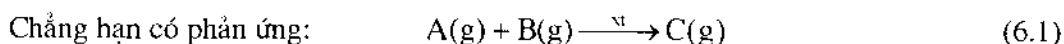
Trong chương 4 (Động học) ta chỉ mới đem gộp các giai đoạn:

- Hấp phụ hoá học các chất phản ứng lên bề mặt xúc tác.

- Phản ứng giữa chúng hay giữa một cấu tử bị hấp phụ và cấu tử khác trong dòng liên tục.

- Khử hấp phụ sản phẩm phản ứng khỏi bề mặt xúc tác bằng một quy luật thời gian hay là một phương trình động học đơn giản dạng hàm lũy thừa bậc n của nồng độ chất phản ứng A. Nhưng như đã đề cập đến trong chương II, sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ cũng như vào áp suất riêng phần của các chất phản ứng chịu ảnh hưởng trực tiếp của cơ chế phản ứng. Vì vậy ở đây ta cũng cần xem xét một số vấn đề sơ lược về cơ chế phản ứng xúc tác.

Mọi phản ứng xúc tác dị thể đều qua hấp phụ hoá học một hay nhiều chất phản ứng, làm cho chúng chuyển thành dạng hoạt động hơn thông qua sự thay đổi cấu trúc điện tử của chúng.



Phản ứng này có thể xảy ra theo hai cơ chế khác nhau.

2.1. Cơ chế Langmuir - Hinshelwood (1921)

Theo Langmuir - Hinshelwood, trước hết các chất phản ứng chuyển thành dạng bị hấp phụ hoá học trên bề mặt xúc tác:



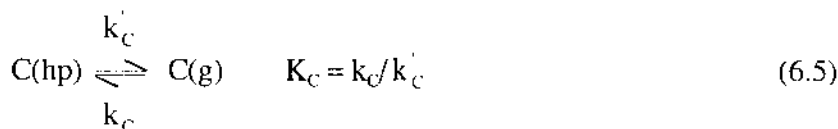
Ở đây, k_i và k'_i ($i = A, B$) là hằng số vận tốc hấp phụ và nhả hấp phụ của các cấu tử. $k_i/k'_i = K_i$ là hằng số cân bằng hấp phụ.

Sau đó các phân tử bị hấp phụ phản ứng với nhau trên bề mặt xúc tác:



Trong đó k_R và k'_R là hằng số vận tốc phản ứng thuận và phản ứng nghịch. $K_R = k_R/k'_R$ là hằng số cân bằng của phản ứng.

Sản phẩm C của phản ứng trước hết ở dạng bị hấp phụ hoá học, sau đó nhả hấp phụ:



2.2. Cơ chế Eley và Rideal (1943)

Theo cơ chế Eley và Rideal, cũng với phản ứng (6.1) chỉ có một trong các cấu tử phản ứng bị hấp phụ hoá học, chẳng hạn cấu tử A. Khi đó:



Sau đó A(hp) sẽ phản ứng với cấu tử B trong dòng liên tục:



2.3. Phương trình động học

Biểu thức mô tả động học của các phản ứng theo các cơ chế trên có dạng:

$$\text{Vận tốc phản ứng} = \frac{(\text{thừa số động học}) \cdot (\text{động lực của quá trình})}{(\text{thừa số hấp phụ})^n} \quad (6.9)$$

Chẳng hạn có phản ứng xúc tác dị thể:



Theo Langmuir – Hinshelwood nếu như giai đoạn hấp phụ cấu tử A là chậm nhất thì :

$$r = k_A \cdot \bar{C} \frac{C_A - \frac{C_C}{K \cdot C_B}}{1 + K_B C_B + \frac{K_A}{K} \frac{C_C}{C_B} + K_C \cdot C_C} \quad (6.11)$$

trong đó: $\bar{C}$ là nồng độ tổng cộng của các trung tâm hoạt động;

C_i (i = A,B,C) là nồng độ của các cấu tử trong pha khí ở ngay trên bề mặt xúc tác;

$K = \frac{C_C}{C_A \cdot C_B}$ là hằng số cân bằng của phản ứng (6.10).

Nếu như nhà hấp phụ sản phẩm C là giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình thì :

$$r = k_c \cdot \bar{C} \cdot K \cdot \frac{C_A \cdot C_B - \frac{C_c}{K}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K \cdot K_c \cdot C_A C_B} \quad (6.12)$$

Ngược lại, nếu như phản ứng hoá học giữa các phân tử đã bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác là giai đoạn chậm nhất thì:

$$r = k_R \cdot \bar{C} \cdot K_A \cdot K_B \cdot \frac{C_A \cdot C_B - \frac{C_c}{K}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_c \cdot C_c)^2} \quad (6.13)$$

Với rất nhiều phản ứng khác nhau, phương trình động học dạng (6.9) với những điều kiện khác nhau thường đã được nghiên cứu và cho trong các tài liệu chuyên khảo.

Với một phản ứng xúc tác dị thể, thật ra có nhiều cách quan sát, xem xét và do đó cũng có thể có nhiều cơ chế được đưa ra, tương ứng là một số lượng không nhỏ các phương trình động học mô tả tốc độ. Cũng vì vậy có thể thấy rằng phải làm nhiều thực nghiệm để xác định chính xác các hằng số trong các phương trình động học, nhằm khẳng định một cơ chế nào đó. Một mặt vì các thông số của phương trình tốc độ được chọn là đủ nhiều, mặt khác bằng phương pháp bình phương tối thiểu sẽ có nhiều hàm để xác định các hằng số nhằm phải đảm bảo phản ánh đầy đủ các số liệu đo được.

Rõ ràng nghiên cứu thực nghiệm các phản ứng xúc tác dị thể phải cần có một cơ sở thời gian nhất định, đó là chưa kể đến những thiết bị cần thiết.

2.4. Chọn phương trình động học trong tính toán thiết bị phản ứng xúc tác

Để tính toán các thiết bị phản ứng xúc tác, việc hiểu biết về cơ chế của phản ứng là không thật cần thiết. Người ta cần ở đây một phương trình tốc độ phản ứng có thể *mang tính kinh nghiệm*, đủ để phản ánh các ảnh hưởng của những biến công nghệ quan trọng nhất lên tốc độ quá trình phản ứng hoá học. Vì vậy dùng để tính toán thiết bị phản ứng, người ta thường chọn dạng đơn giản nhất của phương trình tốc độ, có thể phù hợp tốt nhất với các kết quả thực nghiệm trong miền làm việc của quá trình. Phần lớn những kết quả thực nghiệm thường là những hàm số của thời gian lưu, thời gian phản ứng, dưới dạng những biểu thức trung gian đủ để mô tả tốc độ một cách đơn giản nhưng có thể phản ánh đầy đủ sự phụ thuộc của vận tốc quá trình vào các biến công nghệ. Để tính toán thiết bị phản ứng, sử dụng nhiều nhất vẫn là hàm lũy thừa:

$$r = k \cdot C_A \text{ cho phản ứng bậc 1}$$

hoặc $r = k(C_A - C_{A,cb})$ cho phản ứng bậc 1 thuận nghịch và hơn nữa là $r = k C_A^n$ cho phản ứng bậc n không thuận nghịch.

Ngoài ra cũng có thể dùng một số biểu thức giản đơn trong tương quan với những vấn đề về cơ chế đã đề cập đến ở trên.

$$r = \frac{kC_A}{1 + k^*C_A} \quad \text{hay} \quad r = \frac{k(C_A - C_{A,cb})}{1 + k^*C_A}$$

và

$$r = \frac{kC_A}{(1 + k^*C_A)^2} \quad \text{hay} \quad r = \frac{k(C_A - C_{A,cb})}{(1 + k^*C_A)^2}$$

(k^* là hằng số cân bằng hấp phụ).

Cũng như các phương trình tương tự, khi có nhiều hơn 1 cấu tử ảnh hưởng lên vận tốc của các phản ứng trên bề mặt xúc tác.

III. CÁC LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CHO CÁC QUÁ TRÌNH XÚC TÁC DỊ THỂ

Các thiết bị phản ứng xúc tác dị thể, tựu trung chia làm hai nhóm: thiết bị phản ứng có lớp xúc tác tĩnh và thiết bị phản ứng xúc tác có lớp xúc tác chuyển động, trong đó các thiết bị với lớp xúc tác tĩnh được sử dụng rộng rãi hơn và vì vậy, những thông tin khoa học về thiết bị xúc tác lớp tĩnh cũng nhiều hơn và đã được phát triển lâu hơn trên thế giới.

Những tính toán trình bày trong phần này, chẳng những dùng cho các thiết bị xúc tác mà còn dùng được cho các quá trình và thiết bị phản ứng dị thể không có xúc tác.

3.1. Thiết bị xúc tác lớp tĩnh

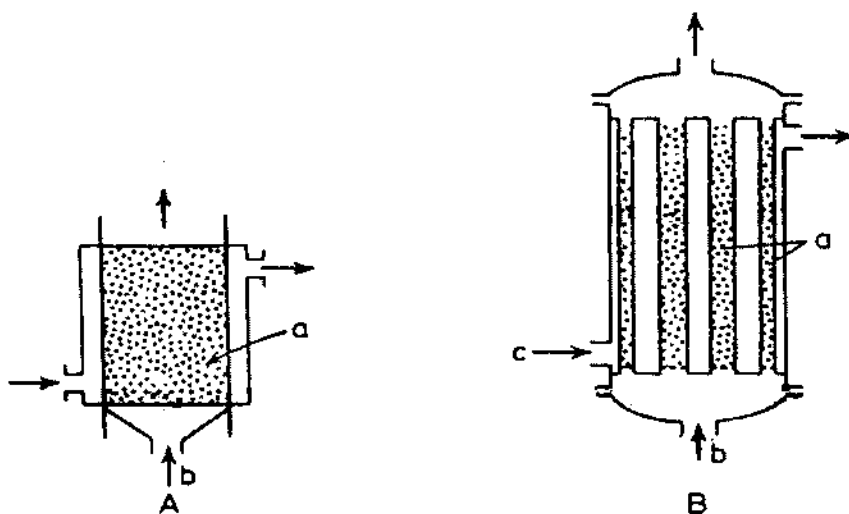
3.1.1. Giới thiệu chung

Các thiết bị phản ứng xúc tác lớp tĩnh được chia ra:

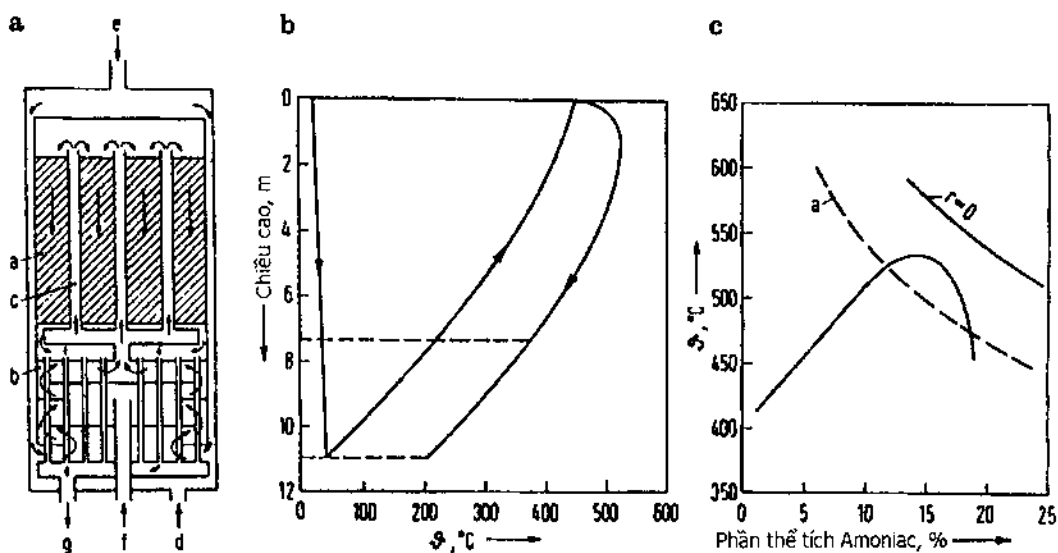
Thiết bị một buồng xúc tác (hình 6.1 A)

Thiết bị xúc tác ống chùm (hình 6.1 B, 6.2)

Thiết bị xúc tác lớp (hình 6.3A, B)



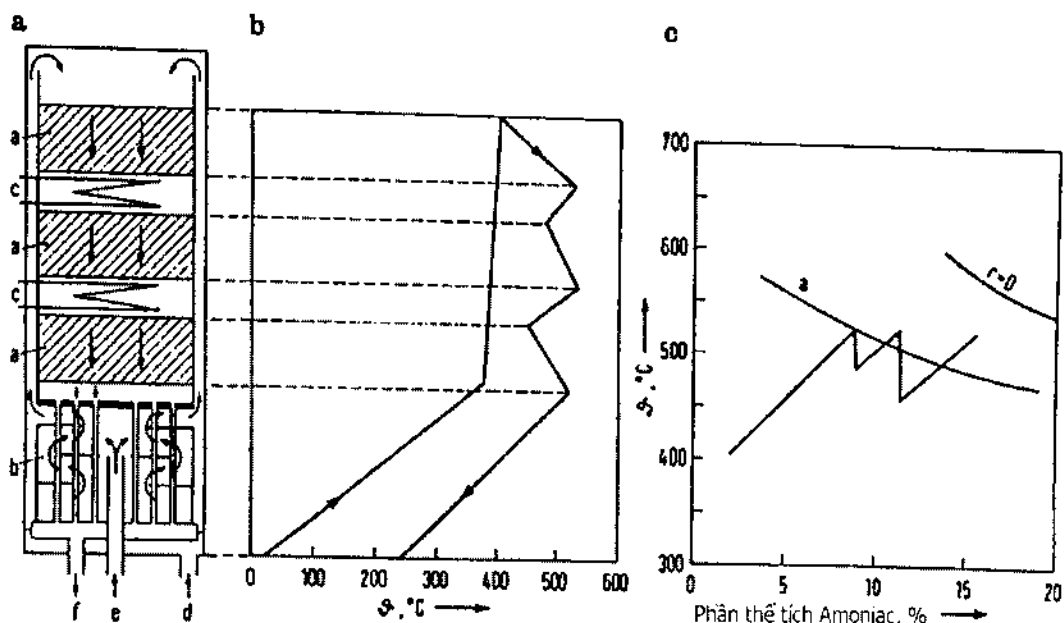
Hình 6-1. Thiết bị một buồng xúc tác (A) và thiết bị xúc tác ống chùm (B).



Hình 6-2 : Thiết bị phản ứng có ống xúc tác, trao đổi nhiệt gián tiếp.
a) Sơ đồ thiết bị. a: Lớp xúc tác; b. Thiết bị trao đổi nhiệt; c. Khí nguội vào;
d. Lối vào chính của dòng khí; e. Khí vào cạnh vỏ.
b) Phân bố nhiệt độ của khí trong thiết bị.
c) Phân bố hàm lượng amoniac và phân bố nhiệt độ.
 $r=0$: Đường cong cân bằng.

Khi cần phải rút một nhiệt lượng lớn hay phải cấp nhiệt nhiều cho phản ứng, thiết bị một buồng xúc tác là bất tiện và chắc chắn xảy ra sự phân bố nhiệt độ rất không đều trong lớp xúc tác. Vì vậy người ta chia xúc tác ra làm nhiều ống nhỏ song song tạo nên thiết bị xúc tác kiểu *ống chùm*. Loại này được dùng rất phổ biến trong công nghiệp (tổng hợp VC, VA, ...) và *hiệu ứng nhiệt của phản ứng càng cao, đường kính của mỗi ống xúc tác càng phải nhỏ* nhằm tránh gradient nhiệt độ theo hướng kính của ống. Gradient nhiệt độ trong lớp xúc tác sẽ dẫn đến làm cho xúc tác kết khối, một mặt hỏng xúc tác, mặt khác làm tắc ống. Số lượng ống xúc tác (đường kính $d \leq 20$ mm) tùy thuộc vào năng suất yêu cầu của thiết bị.

Thiết bị xúc tác kiểu ống chùm có thể được truyền nhiệt thuận chiều hay ngược chiều, tuy vậy khả năng điều chỉnh các thông số công nghệ của quá trình (nhiệt độ, vận tốc dòng,...) trong thiết bị xúc tác ống chùm nói chung là không cao. Ngoài ra khi các thông số đó thay đổi, thì thiết bị loại này cũng rất nhạy. Để tránh các nhược điểm đó, đồng thời vẫn có khả năng trao đổi nhiệt tốt cho xúc tác, người ta chế tạo thiết bị phản ứng kiểu *xúc tác lớp*.



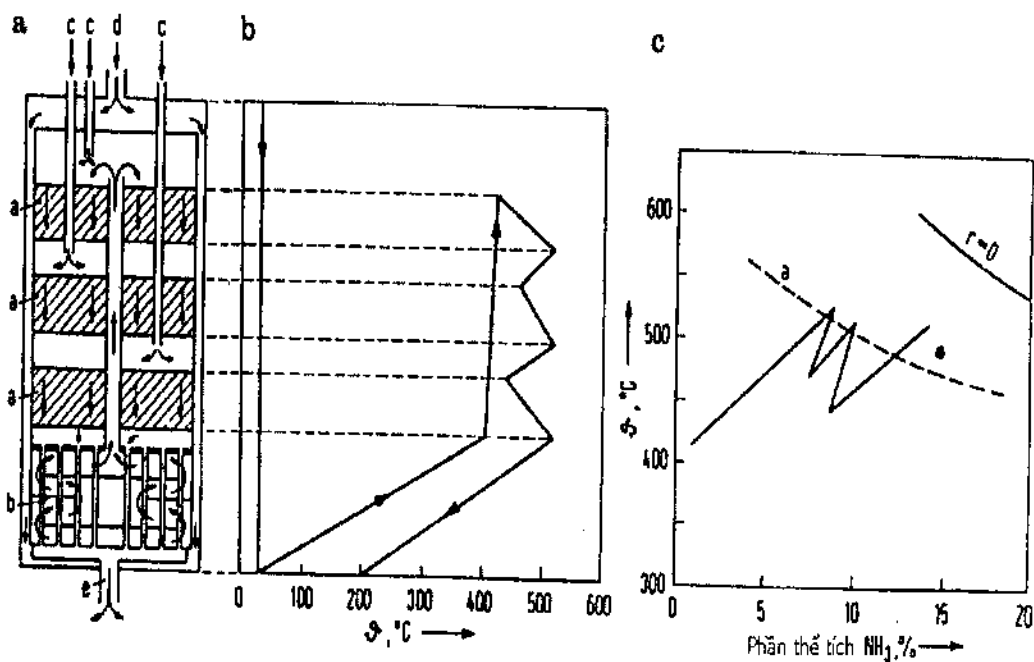
Hình 6.3A: Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác, trao đổi nhiệt gián tiếp.

a) Sơ đồ thiết bị. a: Lớp xúc tác; b: Thiết bị trao đổi nhiệt; c: Khí nguội vào;

d: Lối vào chính của dòng khí; e: Khí điều chỉnh; f: Khí ra;

b) Phân bố nhiệt độ của khí trong thiết bị;

c) Phân bố hàm lượng amoniac và phân bố nhiệt độ $r = 0$: Đường cong cân bằng.



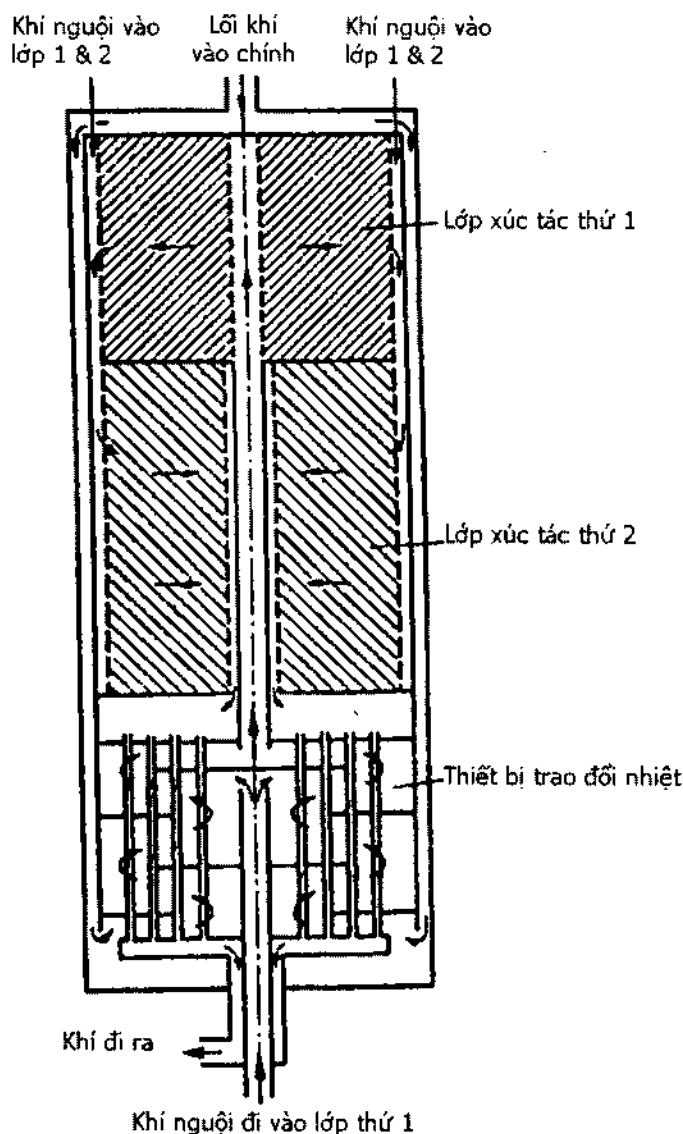
Hình 6.3B: Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác, trao đổi nhiệt trực tiếp.

a) Sơ đồ thiết bị. a: Lớp xúc tác; b: Thiết bị trao đổi nhiệt; c: Khí nguội vào;

d: Lối vào chính của dòng khí; e: Khí ra; b) Phân bố nhiệt độ của khí trong thiết bị.

c) Phân bố hàm lượng amoniac và phân bố nhiệt độ $r = 0$: Đường cong cân bằng.

Trong thiết bị loại này, lượng xúc tác được phân ra hai, ba hay nhiều lớp và ở mỗi lớp xúc tác có thể tiến hành truyền nhiệt gián tiếp hay trực tiếp. Chất tải nhiệt được sử dụng, chẳng hạn để đun nóng là hơi nước, để làm nguội dùng dòng khí, dòng chất lỏng và cả trực tiếp bằng hỗn hợp khí phản ứng nguội.



Hình 6.4: Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác với dòng khí theo hướng kính trong công nghiệp sản xuất amoniac.

Trong những năm gần đây, người ta đã thiết kế và chế tạo thiết bị phản ứng có lớp xúc tác với dòng khí phản ứng theo hướng kính (hình 6.4), làm cho vận tốc dòng nhỏ hơn, thời gian tiếp xúc dài hơn. Thiết bị loại này dùng trong công nghiệp tổng hợp amôniac ngày nay đạt năng suất đến trên 3000T/ ngày.

Với những phản ứng có thời gian tiếp xúc ngắn, xúc tác kim loại thường được đặt thành lưới của những sợi kim loại mảnh, điển hình là thiết bị oxy hoá amôniac trên xúc tác Pt - Rh.

3.1.2. Cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh

Như đã biết, cơ sở cho tính toán các thiết bị phản ứng xúc tác dị thể lớp tĩnh là phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt cho một phân tử thể tích lớp xúc tác. Trong đó chúng ta chấp nhận giả thiết sau đây:

- Phản ứng trên ranh giới giữa pha khí và pha rắn trong phạm vi thiết bị phản ứng xảy ra tương tự như trong một không gian liên tục.

Giả thiết này là hoàn toàn có thể khi đường kính (kích thước tương đương) của phân tử xúc tác rất nhỏ hơn kích thước của thiết bị.

Với điều đã giả thiết, nghĩa là ta xem môi trường phản ứng là *môi trường giả đồng thể* và vận tốc phản ứng tính ở đây cũng là tính cho một đơn vị thể tích “môi trường giả đồng thể” của không gian phản ứng $(r_{\text{eff}})_{V_R}$ và theo phương trình (5.13) ta có:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = (r_{\text{eff}})_{m_s} \cdot \rho_l = (r_{\text{eff}})_{m_s} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) \quad (6.14)$$

Ở đây, $(r_{\text{eff}})_{m_s}$ là vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị khối lượng xúc tác, ρ_l khối lượng đồ của lớp xúc tác, ρ_b là khối lượng riêng biểu kiến của xúc tác, và ε là độ xốp của lớp xúc tác.

3.1.2.1. Cân bằng chất cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh

Thông thường, như đã biết các thiết bị xúc tác lớp tĩnh có hình trụ (ống xúc tác) cho nên để lập cân bằng chất ta dùng phương trình cân bằng chất trong hệ toạ độ trụ.

Từ phương trình cân bằng chất tổng quát trong hệ toạ độ trụ cho một cấu tử thứ i , ta có:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \left[\frac{\partial(C_i \bar{w}_r)}{\partial R} + \frac{\partial(C_i \bar{w}_z)}{\partial z} \right] + D_r \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} \right] + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \sum_j v_{ij} r_j \quad (6.15)$$

Nếu như trong hệ chỉ có 1 phản ứng hoá học và dòng chảy chỉ theo hướng trục ($\omega_r = 0$), trong trạng thái ổn định ta có:

$$0 = - \frac{\partial(C_i \omega')}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} \left(D_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(D_r R \frac{\partial C_i}{\partial R} \right) + v_i (r_{\text{eff}})_{m_s} \rho_b (1 - \varepsilon) \quad (6.16)$$

Trong phương trình (6.16):

ω' : là vận tốc dòng theo hướng trục trong ống rỗng, tại mọi điểm của tiết diện ống q .

D'_z, D'_r : là hệ số khuếch tán theo hướng trục và hướng kính trên toàn bộ tiết diện của dòng;

$C_i = C_{i,F}$ nồng độ cấu tử i trong pha liên tục.

Rõ ràng:

$$\omega' = \dot{V} / q = \varepsilon \cdot \bar{\omega} \quad (6.16a)$$

với $\dot{V}$: là lưu lượng dòng;

q : là tiết diện của ống;

ε : độ xốp (không gian tự do) của lớp xúc tác.

Tương tự như vậy ta có:

$$D'_z = \varepsilon \cdot D_z \quad (6.16b)$$

$$D'_r = \varepsilon \cdot D_r \quad (6.16c)$$

còn D_z và D_r là hệ số khuếch tán trong không gian tự do của lớp theo hướng khuếch tán.

Xem D'_z và D'_r , ω' không phụ thuộc không gian ta có:

$$0 = -\omega' \frac{\partial C_i}{\partial z} + D'_r \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + D'_z \left(\frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} \right) + \nu_i (r_{eff})_{ms} \rho_b (1 - \varepsilon) \quad (6.17)$$

Gọi C_i^0 là nồng độ của cấu tử i trong dòng đi vào thiết bị và xem như tại cửa vào thiết bị không tồn tại các quá trình khuếch tán trong ống dẫn, ta có điều kiện biên của phương trình (6.17) như sau:

$$C_i = C_i^0 \quad \text{tại } z = 0 \quad 0 < R < R_0 \quad (6.18a)$$

$$\omega' C_i = \omega' C_i^0 + D'_z \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad \text{tại } z = 0 \quad 0 < R < R_0 \quad (6.18b)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial R} = 0 \quad \text{tại } z \geq 0 \quad R = R_0 \quad (6.18c)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial R} = 0 \quad \text{tại } z \geq 0 \quad R = 0 \quad (6.18d)$$

với R_0 là bán kính thiết bị.

Ta sử dụng các biến không thứ nguyên sau:

$$C_i^* = C_i / C_i^0 \quad (6.19a)$$

$$R^* = R / R^0 \quad (6.19b)$$

$$Z^* = Z / L \quad (L \text{ là chiều dài thiết bị}) \quad (6.19c)$$

Như vậy phương trình (6.17) trở thành:

$$0 = -\frac{\partial C_i^*}{\partial Z^*} + \frac{1}{P'_{ez}} \frac{d_p}{L} \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial Z^{*2}} + \frac{1}{P'_{er}} \frac{L d_p}{R_0^2} \left(\frac{1}{R^*} \frac{\partial C_i^*}{\partial R^*} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial Z^{*2}} \right) + \frac{v_i (r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1 - \epsilon) L}{C_i^0 \omega'} \quad (6.20)$$

với d_p là đường kính phân tử chất rắn (xúc tác).

Trong phương trình (6.20):

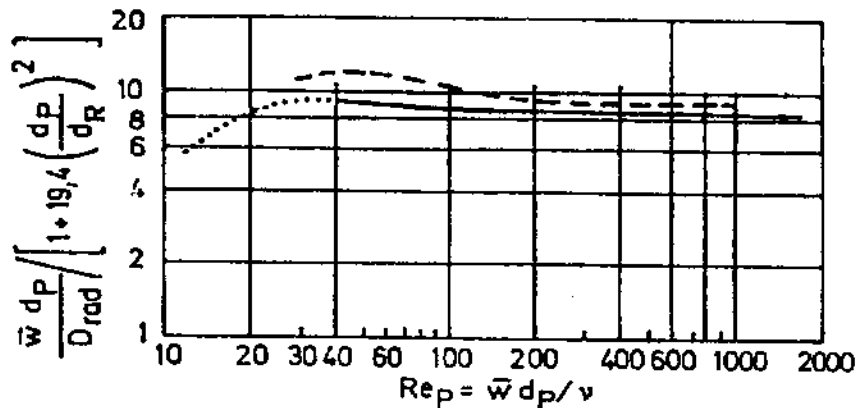
$$P'_{ez} = \frac{\omega' \cdot d_p}{D'_z} = \frac{\bar{\omega} \cdot d_p}{D_z} \text{ chuẩn số Peclet hướng trục} \quad (6.21)$$

$$P'_{er} = \frac{\omega' \cdot d_p}{D'_r} = \frac{\bar{\omega} \cdot d_p}{D_r} \text{ chuẩn số Peclet hướng kính} \quad (6.22)$$

Với một dòng hỗn hợp khí chảy qua một lớp hạt cầu trong phạm vi

$$20 < Re_p = \frac{\omega d_p}{\nu} < 400, \text{ chuẩn số Peclet hướng trục nằm trong khoảng } 1,6 - 2,3.$$

Chuẩn số Peclet hướng kính được xác định theo đồ thị :



Hình 6.5: Đồ thị để xác định giá trị của chuẩn số Peclet hướng kính như là một hàm số của

$$Re_p = \frac{\bar{\omega} \cdot d_p}{\nu}$$

d_R : đường kính thiết bị (ống); d_p : đường kính phân tử chất rắn.

Từ đồ thị trên có thể thấy rằng, trong hầu hết các trường hợp thực tế giá trị của chuẩn số Peclet hướng kính nằm trong khoảng 8 – 11.

Nếu như quá trình dòng chảy trong lớp xúc tác có thể bỏ qua khuếch tán (khuấy trộn) hướng trục và gradient nồng độ theo hướng kính, phương trình cân bằng chất trở nên rất đơn giản:

$$\frac{d(C_i \bar{\omega})}{dz} = v_i (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \rho_b (1 - \varepsilon) = v_i (r_{\text{eff}})_{v_R} \quad (6.23)$$

Dem nhân tử số và mẫu số của vế trái phương trình (6.23) với tiết diện q của thiết bị và chú ý rằng $\omega' \cdot q = \dot{V}$ và $q dz = dV_R$ ta có:

$$dV_R = \frac{d(C_i \dot{V})}{v_i (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \rho_b (1 - \varepsilon)} = \frac{d(C_i \dot{V})}{v_i (r_{\text{eff}})_{v_R}} \quad (6.24)$$

Cũng như ở thiết bị phản ứng kiểu đẩy lý tưởng cho một hệ đồng thể, ở đây ta cũng có:

$$d(C_i \cdot \dot{V}) = \frac{v_i}{|v_K|} \cdot C_K^0 \cdot \dot{V}^0 \cdot dU_K \quad (6.24a)$$

Cho nên:

$$dV_R = \frac{C_K^0 \cdot \dot{V}^0}{\rho_b (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{dU_K}{|v_K| (r_{\text{eff}})_{\text{ms}}} = C_K^0 \cdot \dot{V}^0 \frac{dU_K}{|v_K| (r_{\text{eff}})_{v_R}} \quad (6.25)$$

3.1.2.2. Cân bằng nhiệt cho thiết bị xúc tác lớp tĩnh

Trong một lớp vật liệu nếu có dòng khí chảy qua sự “dẫn nhiệt hiệu dụng” thông qua nhiều cơ chế và hệ số “dẫn nhiệt hiệu dụng” do đó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, vận tốc dòng, kích thước phân tử rắn, độ xốp của lớp cũng như khả năng dẫn nhiệt của chính môi trường liên tục và của vật liệu rắn. Theo hướng của dòng chảy, nhiệt lượng được truyền theo phương thức dẫn nhiệt là không đáng kể so với dòng đối lưu cho nên thường bỏ qua thành phần này, nghĩa là xem $\lambda_z = 0$.

Để thiết lập cân bằng nhiệt, ta xem trong thiết bị chỉ có dòng chảy theo hướng trục, nghĩa là $\omega_z = \omega'$ và $\omega_r = 0$, đồng thời xem λ_r (hệ số dẫn nhiệt theo hướng kính) không phụ thuộc vào bán kính thiết bị. Với một hệ ổn định và chỉ xảy ra một phản ứng hoá học, vì vậy ta có phương trình cân bằng nhiệt:

$$0 = -\frac{\partial(\rho C_p T \omega')}{\partial z} + \lambda_r \left(\frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) + (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) (-\Delta_R H) \quad (6.26)$$

Cũng như với phương trình cân bằng chất (6.16) phương trình cân bằng nhiệt (6.26) cũng thể hiện tính gần đúng với sự chấp nhận mô hình giả đồng thể, nghĩa là xem nhiệt độ của dòng liên tục và của vật rắn là như nhau. Như đã biết, nếu sử dụng mô hình dị thể thì cân bằng chất cũng như cân bằng nhiệt phải thiết lập cho các pha rắn và khí riêng biệt.

3.1.2.3. Tính toán thiết bị xúc tác lớp tĩnh đẳng nhiệt

Để tính toán thiết bị phản ứng xúc tác lớp tĩnh đẳng nhiệt, chỉ cần phương trình cân bằng chất. Tất nhiên sự khác nhau về vận tốc dòng theo hướng kính cũng dẫn đến sự sai khác về thời gian lưu và do đó ảnh hưởng đến độ chuyển hoá của phản ứng. Điều này ta sẽ xét đến ở một phần khác.

Trong điều kiện lớp xúc tác tĩnh đẳng nhiệt, nói chung gradient nồng độ theo hướng kính là không lớn, ngoài ra trị số của thừa số $Ld_p/P'_{ez} \cdot R_0^2$ cũng rất nhỏ (khoảng 10^{-2}) có thể bỏ qua, vì vậy xuất phát từ phương trình cân bằng chất (6.20) ta có thể viết:

$$0 = -\frac{dC_i^*}{dZ^*} + \frac{1}{P'_{ez}} \frac{d_p}{L} \frac{d^2 C_i^*}{dZ^{*2}} + \frac{v_i (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \rho_b (1-\varepsilon)L}{C_i^0 \omega'} \quad (6.27)$$

Chẳng hạn phản ứng là bậc 1, cân bằng chất cho cấu tử A với $v_i = v_A = -1$ và $(r_{\text{eff}})_{\text{ms}} = (k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot C_A$ ta có:

$$0 = -\frac{dC_A^*}{dZ^*} + \frac{1}{P'_{ez}} \frac{d_p}{L} \frac{d^2 C_A^*}{dZ^{*2}} - \frac{(k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot \rho_b (1-\varepsilon)L}{\omega'} \cdot C_A^* \quad (6.28)$$

$$\text{Đặt } P'_{ez} \cdot \frac{L}{d_p} = \text{Bo} \text{ (chuẩn số Bodenstein)} \quad (6.29)$$

$$\text{và gọi } \frac{(k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot \rho_b (1-\varepsilon)L}{\omega'} = \frac{(k_{\text{eff}})_{\text{VR}} \cdot L}{\omega'} = (k_{\text{eff}})_{\text{VR}} \cdot \tau = D_{\text{al,h}} \quad (6.30)$$

là chuẩn số Damkoehler I cho phản ứng xúc tác dị thể bậc nhất, ta thu được:

$$0 = -\frac{dC_A^*}{dZ^*} + \frac{1}{\text{Bo}} \cdot \frac{d^2 C_A^*}{dZ^{*2}} - D_{\text{al,h}} C_A^* \quad (6.31)$$

Phương trình hoàn toàn giống phương trình (4.66) cho một hệ đồng thể trong thiết bị phản ứng kiểu ống thực. Nồng độ của các cấu tử ở cuối thiết bị ($Z^* = 1$) và do đó độ chuyển hoá U_k cũng tính được từ nghiệm của phương trình này:

$$C_A^* = \frac{-2(1-\beta)e^{\text{Bo}(1-\beta)/2} \cdot e^{\text{Bo}(1+\beta)Z^*/2} + 2(1+\beta)e^{\text{Bo}(1+\beta)/2} e^{\text{Bo}(1-\beta)Z^*/2}}{(1+\beta)^2 \cdot e^{\text{Bo}(1+\beta)/2} - (1-\beta)^2 e^{\text{Bo}(1-\beta)/2}} \quad (6.31a)$$

$$\text{và } C_{\text{AE}}^* = \frac{C_A^E}{C_A^0} = 1 - U_A = \frac{4\beta}{(1+\beta)^2 e^{-\text{Bo}(1-\beta)/2} - (1-\beta)^2 e^{-\text{Bo}(1+\beta)/2}} \quad (6.31b)$$

$$\text{với } \beta = \sqrt{1 + \frac{4D_{\text{al,h}}}{\text{Bo}}} \quad (6.32)$$

Nhưng trong phương trình (6.31) ảnh hưởng của số hạng thứ 2 về phải, là số hạng đặc trưng cho tác động khuếch tán hướng trục, phụ thuộc vào giá trị của chuẩn số Bodenstein (Bo). Vì giá trị của chuẩn số Peclet hướng trục $P'_{ez} \approx 2$ với mọi giá trị của chuẩn số Reynold

$Re = \frac{\bar{\omega} d_p}{\nu}$ trong khoảng $Re \in (20, 400)$ ta thấy rằng $Bo = P'_{ez} \left(\frac{L}{d_p} \right) \approx \frac{2L}{d_p}$ và rõ ràng trong

phần lớn các thiết bị công nghiệp thường có $L \gg d_p$, cho nên Bo rất lớn, nghĩa là có thể bỏ qua số hạng thứ 2 của vế phải. Khi đó phương trình cân bằng chất (6.31) trở thành:

$$-\frac{dC_A^*}{dZ^*} - D_{a1,h} \cdot C_A^* = 0 \quad (6.31a)$$

Trở về biến cũ ta thu được:

$$\begin{aligned} -\frac{L}{C_A^0} \cdot \frac{dC_A}{dZ} - (k_{eff})_{VR} \cdot \frac{L}{\omega'} \cdot \frac{C_A}{C_A^0} &= 0 \\ -\frac{\omega' \cdot dC_A}{dZ} - (k_{eff})_{VR} \cdot C_A &= -\frac{\omega' \cdot dC_A}{dZ} - (r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) = 0 \\ -\frac{q \cdot \omega' \cdot dC_A}{dV_R} &= (r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) \end{aligned} \quad (6.31b)$$

Vì $-dC_A = C_A^0 \cdot dU_A$, cho nên tích phân phương trình (6.31b) ta tính được thể tích xúc tác cần thiết để đạt một độ chuyển hoá U_A , hay đạt độ chuyển hoá U_K của một cấu tử chìa khoá bất kỳ cần được chuyển hoá trong quá trình hoá học đã cho:

$$\frac{V_R}{\dot{V}^0} = \frac{C_K^0}{\rho_b (1 - \varepsilon)} \cdot \int_0^{U_K} \frac{dU_K}{|V_K| (r_{eff})_{ms}} \quad (6.33)$$

$\dot{V}^0$ là lưu lượng dòng khí nguyên liệu.

$$\text{Vì} \quad V_R \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) = V_R \cdot \frac{m_s}{V_s} \cdot \frac{V_s}{V_R} = m_s \quad (6.34)$$

với m_s là khối lượng xúc tác cần thiết để đạt độ chuyển hoá nói trên, cho nên ta viết phương trình (6.33) ở dạng:

$$\frac{m_s}{\dot{V}^0} = C_K^0 \int_0^{U_K} \frac{dU_K}{|V_K| (r_{eff})_{ms}} \quad (6.35)$$

3.1.2.4. Tính toán thiết bị phản ứng xúc tác lớp tĩnh đoạn nhiệt

Nói chung trong thực tế công nghiệp khó lòng mà tồn tại những lớp xúc tác đẳng nhiệt, mà thông thường người ta chia khối xúc tác cần thiết thành nhiều lớp xúc tác đoạn nhiệt, và giữa các lớp đó là các thiết bị trao đổi nhiệt (hình 6.3). Với kỹ thuật cách nhiệt hiện đại, mỗi lớp xúc tác như vậy trong thực tế làm việc theo chế độ đoạn nhiệt. Gradient nhiệt

độ và gradient nồng độ theo hướng kính của lớp xúc tác được quyết định bởi sự khác nhau về vận tốc dòng theo hướng đó, còn tác động của khuếch tán dọc trục có thể bỏ qua vì thường các lớp xúc tác đoạn nhiệt không dày.

Vì vậy cân bằng chất cho các lớp xúc tác đoạn nhiệt có thể sử dụng các phương trình đơn giản (6.24) và (6.25). Từ phương trình cân bằng nhiệt (6.26), nếu bỏ qua gradient nhiệt độ theo hướng kính ta có:

$$\frac{d(\rho \cdot C_p \cdot T \cdot \omega')}{dZ} = (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) (-\Delta_R H) \quad (6.36)$$

Đem nhân và chia vế trái của phương trình với tiết diện ngang của thiết bị q , vì $q\omega'\rho = \dot{V}\rho = \dot{m}_R = \text{const}$ và $q dZ = dV_R$, ta có:

$$\dot{m}_R \frac{d(C_p \cdot T)}{dV_R} = (r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \rho_b (1 - \varepsilon) (-\Delta_R H) = (r_{\text{eff}})_{\text{VR}} (-\Delta_R H) \quad (6.37)$$

ρ và C_p là khối lượng riêng và nhiệt dung đẳng áp của hỗn hợp khí phản ứng, và do đó $\dot{m}_R$ là năng suất nguyên liệu tính theo khối lượng (lưu lượng dòng).

Đem phối hợp phương trình cân bằng nhiệt (6.37) với phương trình cân bằng chất (6.25) thông qua vận tốc hiệu dụng của phản ứng $(r_{\text{eff}})_{\text{VR}}$ và xem $\Delta_R H$ không phụ thuộc nhiệt độ, lấy tích phân ta thu được:

$$C_p T - (C_p T)_0 = \frac{C_K^0 \cdot \dot{V}^0}{\dot{m}_R} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} U_K \quad (6.38)$$

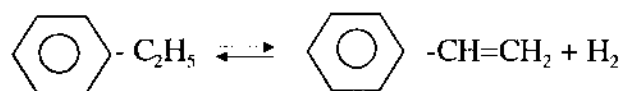
Trường hợp nhiệt dung riêng đẳng áp C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần hỗn hợp, nghĩa là: $C_p^0 = C_p^E = C_p$, từ phương trình (6.38) ta có:

$$T = T^0 + \frac{C_K^0 \cdot \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} U_K = T^0 + \Delta T_d \cdot U_K \quad (6.39)$$

ΔT_d là độ tăng nhiệt độ cực đại của khối phản ứng khi chuyển hoá hoàn toàn ($U_K = 1$).

$$\Delta T_d = \frac{C_K^0 \cdot \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} = \frac{\dot{n}_K^0}{\dot{m}_R C_p} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} = \frac{C_K^0}{\rho^0 C_p} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} \quad (6.40)$$

Ví dụ 1: Dehydro hoá etylbenzen để chế tạo styren theo phản ứng



có vận tốc được biểu diễn bằng phương trình:

$$(r_{\text{eff}})_{\text{ms}} = (k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \left(p_{\text{EB}} - \frac{1}{K} p_{\text{st}} \cdot p_{\text{H}} \right) \quad \text{kmol / kg.h} \quad (\text{a})$$

trong đó p_{EB} , p_{st} , p_{H} là áp suất riêng phần của etylbenzen, styren và hydro. K là hằng số cân bằng của phản ứng.

$$(k_{\text{eff}})_{\text{ms}} = 12435 \cdot e^{-10985/T} \quad \text{kmol / bar.h.kg} \quad (\text{b})$$

$$K(T) = 6,912 - \frac{6598}{T} \quad \text{trong vùng } T = 500 - 700^\circ \text{C} \quad (\text{c})$$

Hãy tính thể tích thiết bị phản ứng cần thiết để cho trong thiết bị kiểu ống có đường kính $d = 1,2$ m chứa đầy xúc tác đạt độ chuyển hoá của etylbenzen là 0,5 với năng suất 30 tấn etyren/ngày. Bỏ qua các phản ứng phụ và xem rằng hệ thống làm việc trong chế độ đoạn nhiệt.

Etylbenzen được đưa vào thiết bị phản ứng trong hỗn hợp với hơi nước, lượng etylbenzen là 6,124 kmol/h (649,14 kg/h) và lượng hơi nước là 122,472 kmol/h (2204,46 kg/h).

Nhiệt độ ban đầu của hỗn hợp là 625°C .

Khối lượng đồ của xúc tác là $\rho_t = 1442 \text{ kg/m}^3$.

Áp suất trung bình trong thiết bị là $P = 1,216 \text{ bar}$.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng là $139,57 \text{ kJ/mol}$

Nhiệt dung riêng của hỗn hợp vào là $2,177 \text{ kJ/kg.K}$

GIẢI:

Trước hết phải thấy rằng quá trình phản ứng là đoạn nhiệt mà tốc độ phản ứng lại phụ thuộc nhiệt độ theo hàm số mũ, do đó bài toán là đủ phức tạp, tại mỗi nhiệt độ, nghĩa là ở mỗi mức chuyển hoá phải tính được vận tốc chuyển hoá tương ứng.

Bài toán có thể giải bằng nhiều phương pháp, như phương pháp số, phương pháp đồ thị,... ở đây ta giải bằng phương pháp đồ thị đã nêu trong phần trên đây:

1. Cân bằng chất cho thiết bị, trong trường hợp này ta dùng phương trình (6.25):

$$dV_R = \frac{\dot{n}_K^0}{\rho_t |v_K|} \frac{dU_K}{(r_{\text{eff}})_{\text{ms}}} \quad [\text{m}^3] \quad (\text{d})$$

với $\dot{n}_K^0 = C_K^0 \dot{V}^0$; $\rho_t = \rho_b(1 - \varepsilon)$ và $k = \text{etylbenzen}$; $|v_K| = 1$

2. Từ phương trình (6.39) ta viết cân bằng nhiệt cho thiết bị:

$$T = T_0 + \frac{C_K^0 \dot{V}^0}{\dot{m}_R C_p} \frac{(-\Delta_R H)}{|v_K|} U_K \quad [^\circ \text{C}] \quad (\text{e})$$

$$\dot{m}_R = \dot{m}_{EB} + \dot{m}_{H_2O} = 649,14 + 2204,46 = 2853,6$$

$$C_p = 2,177, \quad \dot{n}_K^0 = 6,124 \text{ kmol/h}$$

$$\Delta_R H = 139570 \text{ J/mol}; \quad T^0 = 625^\circ\text{C}$$

$$T = 625 + \frac{6,124(-139570)}{(649,14 + 2204,46) \cdot 2,177} \cdot U_K$$

$$T = 625 - 137,58 \cdot U_K \quad (e)$$

3. Với phương trình động học đã cho $(r_{eff})_{ms} = (k_{eff})_{ms} \left(P_{EB} - \frac{1}{K} P_{st} \cdot P_H \right)$ ta biến đổi như sau: $P_{EB} = x_{EB} \cdot P$;

$$x_{EB} = \frac{n_{EB}}{n_{EB} + n_{H_2O}^0 + n_{st} + n_H}$$

$$n_{EB} = n_{EB}^0 (1 - U_K)$$

$$n_{st} = n_H = n_{EB}^0 - n_{EB} = U_K \cdot n_{EB}^0$$

Như vậy:

$$x_{EB} = \frac{n_{EB}^0 (1 - U_K)}{n_{EB}^0 (1 - U_K) + n_{H_2O}^0 + 2U_K \cdot n_{EB}^0} = \frac{n_{EB}^0 (1 - U_K)}{n_{H_2O}^0 + n_{EB}^0} = \frac{1 - U_K}{21 + U_K}$$

tương tự có: $x_{st} = x_H = \frac{U_K}{21 + U_K}$ do đó biểu diễn vận tốc phản ứng thông qua độ chuyển

hoá của cấu tử chìa khoá $K = \text{Etylbenzen}$ ta có:

$$(r_{eff})_{ms} = \frac{P}{21 + U_K} (k_{eff})_{ms} \left((1 - U_K) - \frac{P U_K^2}{K(21 + U_K)} \right) \quad (f)$$

Bây giờ ta lần lượt lấy những độ chuyển hoá khác nhau $U_K = 0,1, 0,2, \dots$ và tính nhiệt độ T tương ứng với các độ chuyển hoá đó theo phương trình (e), rồi tính $(k_{eff})_{ms}$ theo các nhiệt độ đó bằng phương trình (b) cũng như tính K tương ứng với nhiệt độ theo phương trình (c), và vận tốc phản ứng $(r_{eff})_{ms}$, sau đó tính giá trị của biểu thức $n_K^0 / [(r_{eff})_{ms} \cdot P_I]$ như là một hàm số của U_K và vẽ đồ thị.

Diện tích chắn bởi đường cong từ $U_K = 0$ đến U_K mong muốn là thể tích thiết bị phải có. Kết quả tính được ta ghi vào bảng sau:

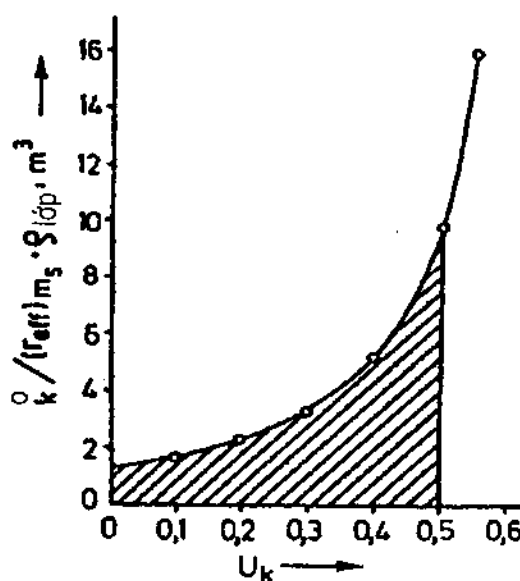
a	b	c	D	e	f	G
U_K	$T^{\circ}\text{C}$	$(k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot 10^2$ (kmol/bar.h.kg)	$K \cdot 10^2$ bar	$(k_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot 10^3$ (kmol/h.kg)	$\frac{n_K^0}{(r_{\text{eff}})_{\text{ms}} \cdot \rho_I}$ (m^3)	V_R (m^3)
0	625,0	6,059	37,69	3,51	1,21	-
0,10	611,2	5,014	29,08	2,59	1,64	0,142
0,20	597,5	4,115	22,19	1,86	2,28	0,341
0,30	583,7	3,365	16,82	1,29	3,30	0,622
0,40	570,0	2,773	12,67	0,818	5,19	1,042
0,50	556,2	2,201	9,42	0,433	9,81	1,721
0,55	549,3	1,964	8,11	0,265	16,02	2,241
0,60	542,5	1,757	6,99	0,106	40,06	3,023

Với $U_K = 0,5$ tính được thể tích vùng phản ứng phải có là $1,72 \text{ m}^3$. Dùng một ống xúc tác có đường kính $d = 1,2 \text{ m}$ ($F = 1,13 \text{ m}^2$), chiều cao của lớp xúc tác là $1,52 \text{ m}$.

Năng suất thiết bị sẽ là:

$$\dot{n}_{\text{sl}} = \dot{n}_{\text{EB}} \cdot U_{\text{EB}} = 6,124 \cdot 0,5 = 3,062 \text{ kmol/h}, \text{ tương ứng } 318,45 \text{ kg/h hay } 7,643 \text{ T/ ngày}.$$

Năng suất cần (yêu cầu là 30 T/ ngày) phải có: $30 / 7,643 = 4$ ống xúc tác $d = 1,2 \text{ m}$, $h = 1,52 \text{ m}$.



Hình 6.6: Tính toán thể tích của lớp xúc tác đoạn nhiệt bằng đồ thị.

3.1.2.5. Tính toán thiết bị xúc tác lớp tĩnh đa nhiệt

Khi phản ứng hoá học xảy ra trong một lớp xúc tác mà nhiệt lượng phát ra hay cần cho phản ứng không được trao đổi hoàn toàn với môi trường bên ngoài, ta nói quá trình xảy

ra theo chế độ đa nhiệt (polytrop) và như vậy gradient nhiệt độ theo hướng kính sẽ ảnh hưởng mạnh lên tiến trình phản ứng hoá học.

Nhiệm vụ của việc mô tả, tính toán hệ thống trong chế độ đa nhiệt là tính toán được sự phân bố nồng độ các cấu tử, nhiệt độ trong lớp xúc tác và từ đó tính được độ chuyển hoá của các cấu tử.

Như đã giới thiệu ở phần trên, phân bố nhiệt độ theo hướng kính của lớp xúc tác có dạng parabol và để mô tả chính xác sự phân bố đó thường phải chú ý cả đến sự phân bố tốc độ dòng theo hướng kính, sự phụ thuộc của các hệ số trao đổi nhiệt và vận tải chất theo hướng kính ở từng vị trí cũng như hệ số khuếch tán theo hướng trục. Như vậy bài toán sẽ rất phức tạp và chỉ có thể giải quyết bằng phương pháp số trên những máy tính hiện đại. Để hiểu biết về phương pháp tính toán chúng ta xem xét một trường hợp đơn giản, thoả mãn các giả thiết sau đây:

- Trong thiết bị tồn tại sự đối xứng trục.
- Vận tốc dòng là như nhau trong toàn bộ tiết diện thiết bị.
- Hệ số khuếch tán (khuấy trộn) theo hướng kính D_r và hệ số dẫn nhiệt theo hướng kính λ_r không phụ thuộc vào tọa độ không gian R và Z của thiết bị và không phụ thuộc vào nhiệt độ.
- Lớp xúc tác đủ dài, sao cho sự khuấy trộn và dẫn nhiệt theo hướng trục là không đáng kể so với dòng đối lưu và do đó có thể bỏ qua.
- Lưu lượng khối $\dot{m}_R = \omega' q_p = \dot{V} \rho$ là như nhau trên toàn bộ tiết diện thiết bị (sự thay đổi vận tốc theo phương Z (hướng trục) do thay đổi nhiệt độ và lượng mol sẽ được chú ý).

Với những giả thiết đó, cân bằng chất cho một cấu tử $i = A$, $v_i = -|v_A|$ trong trạng thái ổn định sẽ là:

$$0 = -\frac{\partial(C_A \omega')}{\partial t} + D_r' \left(\frac{1}{R} \frac{\partial C_A}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} \right) - |v_A| (r_{\text{eff}})_{ms} \rho_b (1 - \varepsilon) \quad (6.41)$$

Điều kiện biên của phương trình này là:

$$C_A = C_A^0 \quad \text{với} \quad Z = 0 \quad \text{và} \quad 0 < R < R_0 \quad (6.42a)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial R} = 0 \quad \text{với} \quad Z \geq 0 \quad \text{và} \quad R = 0 \quad (6.42b)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial R} = 0 \quad \text{với} \quad Z \geq 0 \quad \text{và} \quad R = R_0 \quad (6.42c)$$

Đã có:

$$C_A = C_A^0(1 - U_A) \quad \text{và} \quad Pe'_r = \frac{\omega' d_p}{D'_r} = \frac{\bar{\omega} d_p}{D_r}$$

thay vào phương trình (6.41) ta có:

$$0 = \frac{\partial U_A}{\partial Z} - \frac{d_p}{Pe'_r} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial U_A}{\partial R} + \frac{\partial^2 U_A}{\partial R^2} \right) - \frac{v_A (r_{eff})_{ms} \rho_b (1 - \varepsilon) q \cdot \rho^0}{\dot{m}_R \cdot C_A^0} \quad (6.43)$$

với:

$$\dot{m}_R = q \omega^0 \rho^0$$

Tương ứng với phương trình cân bằng nhiệt (6.26) cho lớp xúc tác tĩnh ở đây ta cũng có:

$$0 = -\frac{\partial T}{\partial Z} + \frac{\lambda_r q}{\dot{m}_R \cdot C_p} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) + \frac{(r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1 - \varepsilon) (-\Delta_R H) q}{\dot{m}_R \cdot C_p} \quad (6.44)$$

Phương trình cân bằng nhiệt có điều kiện biên là:

$$T = T^0 \quad \text{với} \quad Z = 0 \quad \text{và} \quad 0 < R < R_0 \quad (6.45a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial R} = 0 \quad \text{với} \quad Z \geq 0 \quad \text{và} \quad R = 0 \quad (6.45b)$$

$$-\lambda_r \frac{\partial T}{\partial R} = \alpha(T - T_t) = k(T - T_w) \quad \text{với} \quad Z \geq 0 \quad \text{và} \quad R = R_0 \quad (6.45c)$$

(T_t : nhiệt độ thành thiết bị và T_w : nhiệt độ chất tải nhiệt).

Nghiệm của hệ phương trình vi phân cân bằng chất và phương trình cân bằng nhiệt là phân bố nồng độ các cấu tử và phân bố nhiệt độ trong thiết bị phản ứng (trong lớp xúc tác). Từ đó tính được lượng xúc tác cần thiết để đảm bảo một độ chuyển hoá nhất định nào đó đã cho. Hệ phương trình này không thể giải được bằng phương pháp giải tích và chỉ bằng phương pháp số trong đó thường sử dụng nhất là phương pháp sai phân.

Người ta chia chiều dài thiết bị làm l bước dài ΔZ và chia bán kính làm n phần ΔR , nghĩa là:

$$Z = l \cdot \Delta Z \quad (6.46)$$

$$R = n \cdot \Delta R \quad (6.47)$$

Như vậy độ chuyển hoá tại một điểm nào đó sẽ là $U_{n,l}$ nghĩa là tại $R = n \cdot \Delta R$ và $Z = l \cdot \Delta Z$ tính từ trục và đầu vào của thiết bị.

Chênh lệch bậc nhất của độ chuyển hoá theo hướng kính là:

$$\Delta_R U = U_{n+1,l} - U_{n,l} \quad (6.48)$$

Tương ứng theo hướng trục là:

$$\Delta_R U = U_{n,l+1} - U_{n,l} \quad (6.49)$$

Chênh lệch bậc hai theo hướng kính là:

$$\Delta_R^2 U = (U_{n+1,l} - U_{n,l}) - (U_{n,l} - U_{n-1,l}) \quad (6.50)$$

Bằng các biểu thức sai phân trên ta có cân bằng chất là:

$$\begin{aligned} (U_{n,l+1}) = & U_{n,l} + \frac{\Delta Z}{(\Delta R)^2} \cdot \frac{d_p}{Pe_r} \left(\frac{U_{n+1,l} - U_{n,l}}{n} + U_{n+1,l} - 2U_{n,l} + U_{n-1,l} \right) + \\ & + \frac{|v_A|(r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1-\varepsilon) q \cdot \rho^0 \cdot \Delta Z}{\dot{m}_R \cdot C_A^0} \end{aligned} \quad (6.51)$$

Tương tự như vậy, cân bằng nhiệt sẽ là:

$$\begin{aligned} (T_{n,l+1}) = & T_{n,l} + \frac{\Delta Z}{(\Delta R)^2} \cdot \frac{\lambda_r q}{\dot{m}_R \cdot C_p} \left(\frac{T_{n+1,l} - T_{n,l}}{n} + T_{n+1,l} - 2T_{n,l} + T_{n-1,l} \right) - \\ & - \frac{(r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1-\varepsilon)(-\Delta_R H) q \cdot \Delta Z}{\dot{m}_R \cdot C_p} \end{aligned} \quad (6.52)$$

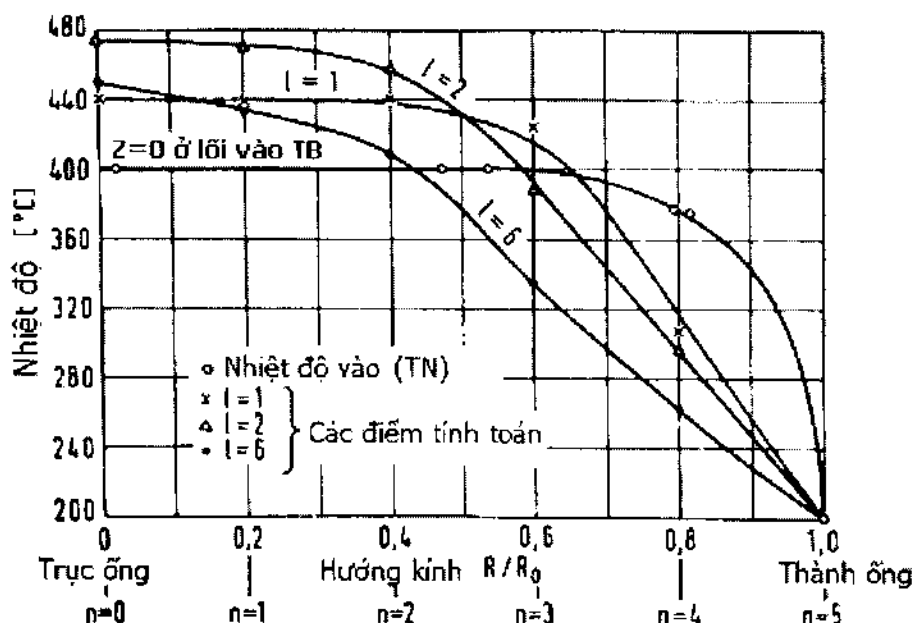
Khi bằng một số thực nghiệm đủ lớn nào đó xây dựng được mô tả vận tốc hiệu dụng của phản ứng $(r_{eff})_{ms}$, hệ phương trình (6.51), (6.52) sẽ giải được theo từng bước chia. Bước thứ nhất sẽ tính được độ chuyển hoá và nhiệt độ tại $l = 1$ tức là $Z = \Delta Z$ từ các số liệu tương ứng tại $l = 0$, nghĩa là $Z = 0$ và tiếp tục. Tại $n = 0$ (nghĩa là $R = 0$) hệ trở nên bất định, bằng quy tắc *L'Hospital* ta có:

$$(U_{0,l+1}) = U_{0,l} + \frac{2\Delta Z}{(\Delta R)^2} \cdot \frac{d_p}{Pe_r} (U_{1,l} - U_{0,l}) + \frac{|v_A|(r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1-\varepsilon) q \cdot \rho^0 \cdot \Delta Z}{\dot{m}_R \cdot C_A^0} \quad (6.53)$$

$$(T_{0,l+1}) = T_{0,l} + \frac{2\Delta Z}{(\Delta R)^2} \cdot \frac{\lambda_r q}{\dot{m}_R \cdot C_p} (T_{1,l} - T_{0,l}) - \frac{(r_{eff})_{ms} \cdot \rho_b (1-\varepsilon)(-\Delta_R H) q \cdot \Delta Z}{\dot{m}_R \cdot C_p} \quad (6.54)$$

Với một thiết bị oxy hoá SO_2 , (phản ứng toả nhiệt làm nguội bên ngoài) bài toán đã được giải và phân bố nồng độ, nhiệt độ trong lớp xúc tác được biểu diễn trên hình (6.7) và (6.8).

Các phân bố nhiệt độ và nồng độ cho thấy rằng độ chuyển hoá U tại $R = 0$ cao hơn tại $R = R_0$ (thành thiết bị). Nhiệt độ dọc theo lớp xúc tác đạt một cực trị, sau đó theo chiều tăng của Z , nhiệt độ lại tiếp tục giảm, do vận tốc làm lạnh ở đây lớn hơn nhiệt lượng toả ra do phản ứng hoá học.



Hình 6.7: Phân bố nhiệt độ theo bán kính và theo chiều dài của thiết bị.

Nhiệt độ trung bình và độ chuyển hoá trung bình tại mỗi mặt cắt của thiết bị được tính bằng cách tích phân đồ thị đường cong phân bố nhiệt độ và nồng độ theo hướng kính.

$$\bar{T} = \frac{\int_0^{R_0} \dot{m}_R \cdot C_p \cdot T \cdot 2\pi \cdot R \cdot dR}{\dot{m}_R \cdot \bar{C}_p \cdot R_0^2 \cdot \pi} = \frac{2 \int_0^1 T \cdot C_p \cdot R \cdot dR}{\bar{C}_p \cdot R_0^2} = \frac{2}{\bar{C}_p} \int_0^1 T \cdot C_p \cdot n \cdot dn \quad (6.55)$$

(R_0 : bán kính lớp xúc tác và $n = R/R_0$).

Tương tự ta tính được độ chuyển hoá trung bình:

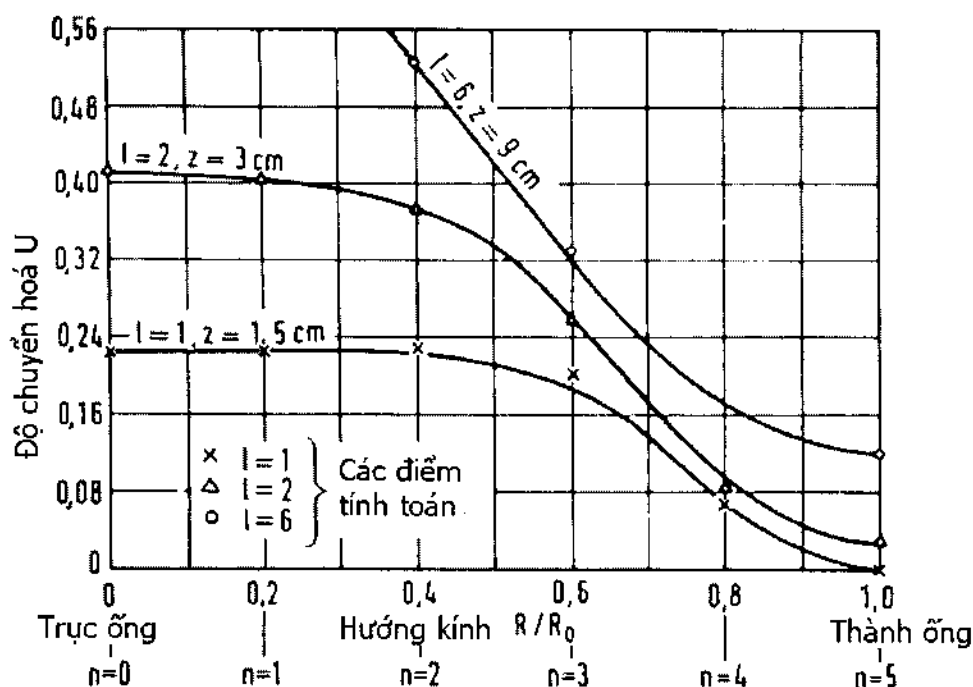
$$\bar{U} = \frac{2 \int_0^{R_0} U \cdot R \cdot dR}{R_0^2} = 2 \int_0^1 U \cdot n \cdot dn \quad (6.56)$$

Xây dựng đồ thị $TC_p \cdot n = f(n)$ cũng như $U_n = f(n)$ trong đó U và T lấy từ đường cong phân bố nồng độ và nhiệt độ tại một mặt cắt nào đó của thiết bị, diện tích phần dưới đường cong sẽ bằng giá trị vế phải của phương trình (6.55) và (6.56).

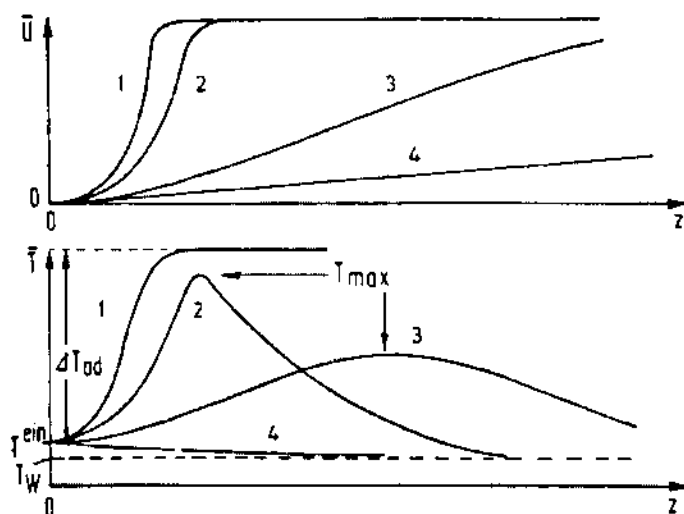
Với những phản ứng toả nhiệt, khi nhiệt độ chất tải nhiệt T_w không đổi, độ chuyển hoá và nhiệt độ trung bình sẽ là những hàm số của chiều dài lớp xúc tác Z như mô tả ở hình (6.9) và từ đó cho thấy có thể tính được chiều dài cần thiết $Z = L$ của một lớp xúc tác để đảm bảo một độ chuyển hoá nào đó đã cho trước, và khối lượng xúc tác cần sẽ là:

$$\dot{m}_s = R_0^2 \cdot \pi \cdot L \rho_b (1 - \varepsilon) = R_0^2 \cdot \pi L \rho_1 \quad (6.57)$$

trong đó: ρ_1 là khối lượng riêng đồ đồng (bulk density) của xúc tác.



Hình 6.8: Phân bố độ chuyển hoá theo bán kính và theo chiều dài của thiết bị.



Hình 6.9: Đường cong định tính độ chuyển hoá và nhiệt độ trung bình phụ thuộc vào chiều dày lớp xúc tác của một phản ứng toả nhiệt:

1. Quá trình đoạn nhiệt; 2. Làm nguội ít;
3. Làm nguội đủ mạnh; 4. Làm nguội rất mạnh.

3.2. Thiết bị với lớp xúc tác tầng sôi

Thiết bị lớp xúc tác chuyển động nói riêng và thiết bị với lớp phân tử rắn chuyển động nói chung thường được sử dụng trong công nghiệp để tiến hành các quá trình dị thể khí rắn, trong đó chất rắn có thể là xúc tác, chất tải nhiệt rắn hay chất phản ứng. Các thiết bị như vậy có thể rất lớn, chẳng hạn như thiết bị cracking xúc tác trong công nghiệp chế biến dầu mỏ có đường kính từ 3 – 10 m (hình 6.10).

Ưu điểm chính của thiết bị với lớp xúc tác chuyển động là nhiệt độ được phân bố đồng đều trong lớp xúc tác, đến mức có thể bỏ qua gradient nhiệt độ theo hướng kính, kể cả khi lớp xúc tác được truyền nhiệt gián tiếp từ bên ngoài.

Mặt khác, các phân tử rắn dùng ở đây có thể rất nhỏ, có bề mặt riêng lớn và tổn thất áp lực trong lớp cũng rất nhỏ. Với những chất rắn là chất phản ứng không xốp, điều đó làm cho quá trình có vận tốc phản ứng hiệu dụng rất lớn. Ảnh hưởng của các quá trình vận tải chất và năng lượng bên trong vật rắn cũng được hạn chế rất nhiều và với những phân tử đủ nhỏ có thể bỏ qua ảnh hưởng của các quá trình vận tải bên trong.

Cũng phải đề cập thêm rằng, trong lớp chất rắn chuyển động hệ số trao đổi nhiệt giữa bề mặt truyền nhiệt và lớp cũng rất lớn hơn so với trong lớp xúc tác tĩnh. Về trị số bằng số hệ số đó có thể lên đến hàng trăm $W/m^2.K$ (phụ thuộc vào kích thước phân tử rắn, bản chất của môi trường liên tục và chất rắn cũng như vào vận tốc dòng).

3.2.1. Sự hình thành lớp tầng sôi và trạng thái lớp tầng sôi

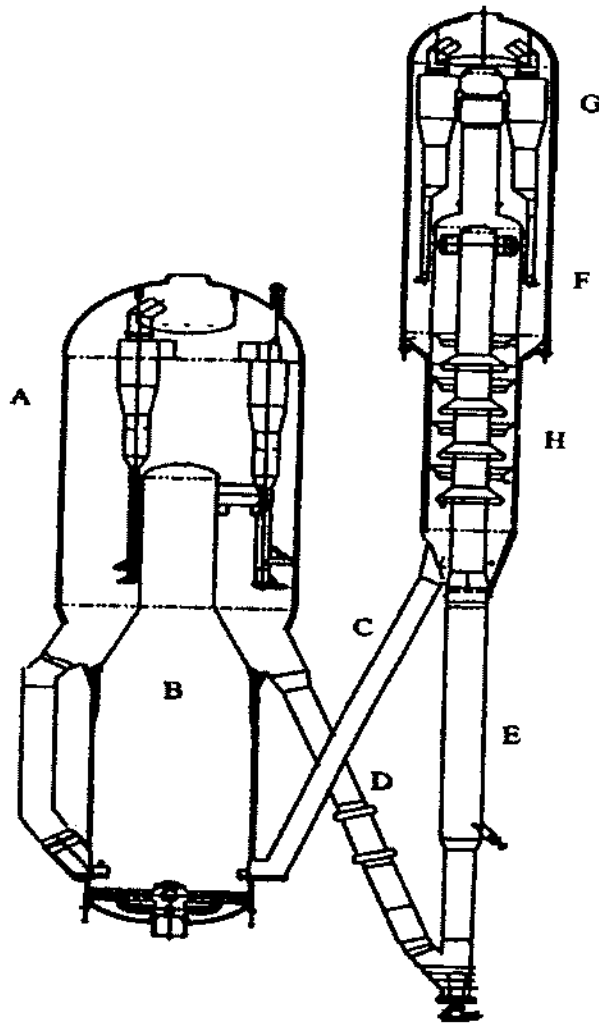
Khi có một dòng khí hay dòng chất lỏng đi qua (theo hướng ngược với trọng lực) một lớp vật liệu rời (đường kính phần tử $d_p = 0,1 - 10$ mm) sẽ làm cho lớp vật liệu dân ra lên phía trên và phụ thuộc vào vận tốc dòng liên tục, lớp vật liệu rời sẽ tạo nên những trạng thái khác nhau, lý thú về phương diện kỹ thuật (hình 6.11).

a) Khi vận tốc dòng còn bé các phân tử chất rắn nằm yên (ở trạng thái tĩnh) và tổn thất áp lực trong lớp hạt tăng theo chiều tăng của vận tốc dòng.

b) Khi vận tốc dòng tăng lên đến một giá trị tới hạn $W = W_L$ các phân tử vật liệu rời tách nhau ra, làm cho lớp vật liệu rắn và chất khí tạo nên một thể đồng nhất, tựa như lớp chất lỏng và gọi là lớp lỏng giả hay lớp tầng sôi (hình 6.11.2). Trạng thái tầng sôi đạt được khi trọng lực, động lực của dòng và lực ma sát tác dụng lên phân tử chất rắn đạt cân bằng.

Vận tốc tới hạn W_L được gọi là vận tốc tầng sôi và trạng thái của lớp đạt được cũng gọi là trạng thái tầng sôi. Theo một công thức kinh nghiệm của ERGUN, tính W_L như sau:

$$W_L = 42,9 \cdot \frac{v(1 - \varepsilon_L)}{d_p \psi_s} \left[\sqrt{1 + 3,11 \cdot 10^{-4} \frac{\varepsilon_L^3 (\psi_s \cdot d_p)^3 g(\rho_s - \rho_f)}{(1 - \varepsilon_L)^3 \cdot v^2 \cdot \rho_f}} - 1 \right] [m^2/s] \quad (6.58)$$



Hình 6.10: Sơ đồ hệ thống thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi:
A: Thiết bị hoàn nguyên xúc tác; **B:** Buồng đốt cháy cốc bám trên bề mặt xúc tác;
C: Ống dẫn xúc tác đã làm việc; **D:** Ống dẫn xúc tác đã hoàn nguyên;
E: Bộ phận cracking; **F:** Bộ phận phân riêng và thu hồi xúc tác;
G: Các cyclon; **H:** Bộ phận phân riêng xúc tác.

trong đó:

v : độ nhớt động của môi trường liên tục $[m^2 / s]$;

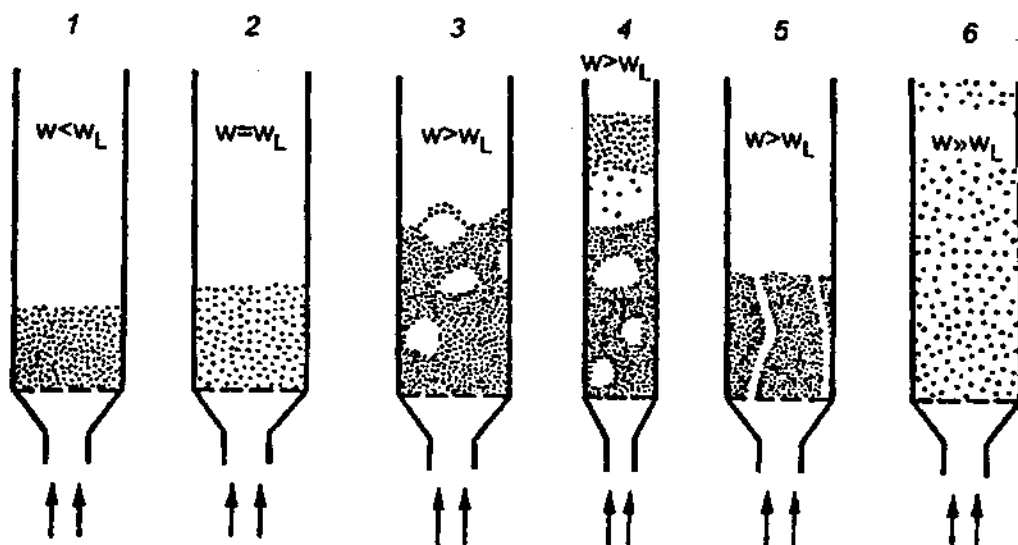
ϵ_L : độ xốp của lớp;

d_p : đường kính tương đương của phần tử chất rắn $[m]$;

$\psi_s = \frac{\pi}{S_p} \left(\frac{6}{\pi} \cdot V_p \right)^{2/3}$: hệ số dạng hạt; B_p : thể tích của phần tử;

S_p : bề mặt bên ngoài của hạt; V_p : thể tích của phần tử;

ρ_s, ρ_f : khối lượng riêng của chất rắn và môi trường liên tục $[kg / m^3]$.



Hình 6.11: Các trạng thái dòng chảy trong lớp tầng sôi:

1. Lớp vật liệu tĩnh ($W < W_L$); 2. Lớp tầng sôi ($W = W_L$); 3. Lớp tầng sôi tạo bong bóng ($W > W_L$); 4. Lớp tầng sôi “đẩy” ($W > W_L$); 5. Tạo rãnh trong lớp tầng sôi ($W > W_L$); 6. Lớp “vận chuyển” ($W \gg W_L$).

Nếu như vận tốc dòng tăng lên cao hơn W_L lớp tầng sôi sẽ dần ra nhưng tổn thất áp lực vẫn không tăng.

c) Khi tăng vận tốc dòng lên cao nữa, sự phân bố các phần tử rắn trong chất khí ngày càng trở nên không ổn định. Trong lớp tầng sôi hình thành nên các “bong bóng” và có những vùng có hàm lượng các phần tử rắn rất khác nhau. Chất rắn và chất khí được trộn lẫn mạnh (hình 6.11.3).

d) Tính không đồng nhất của lớp tầng sôi sẽ càng tăng lên khi tiếp tục tăng vận tốc dòng khí. Các “bong bóng” sẽ trở nên rất lớn, thậm chí chiếm hết cả đường kính của thiết bị và đẩy tất cả ra ngoài (hình 6.11.4).

e) Khi vận tốc dòng khí tăng lên vượt qua vận tốc rơi tự do của phần tử chất rắn sẽ mang hết tất cả chúng ra ngoài (hình 6.11.6).

3.2.2. Các đặc trưng của lớp tầng sôi

Đặc trưng lớn nhất và cũng là ưu điểm nhất của lớp tầng sôi đó là các phần tử chất rắn và nhiệt độ phân bố rất đồng đều trong toàn bộ lớp. Do sự khuấy trộn mãnh liệt trong lớp mà gradient nhiệt độ theo hướng kính có thể bỏ qua, và kể cả khi lớp tầng sôi được trao đổi nhiệt gián tiếp từ bên ngoài.

Một ưu điểm khác của lớp tầng sôi, đó là lớp tầng sôi thường làm việc với những phần tử chất rắn nhỏ ($d_p = 10 - 800 \mu m$) mà tổn thất áp lực trong lớp là gần như không đáng kể. Các phần tử chất rắn nhỏ ấy lại có bề mặt riêng bên ngoài đủ lớn cho nên với chất rắn không xốp, lớp tầng sôi tạo ra một vận tốc phản ứng hiệu dụng rất lớn trên mỗi đơn vị khối lượng

chất rắn. Mặt khác vì phần tử chất rắn là nhỏ nên với những chất rắn xốp (xúc tác), hiệu ứng khuếch tán bên trong cũng không mấy ảnh hưởng lên quá trình, và khi các phần tử chất rắn đủ nhỏ, có thể bỏ qua hiệu ứng khuếch tán bên trong.

Trong lớp tầng sôi, hệ số trao đổi nhiệt giữa lớp và các bề mặt truyền nhiệt trong đó: mạng ống, tấm truyền nhiệt, vỏ bọc ngoài lớp tầng sôi,... là rất lớn hơn so với trong lớp tĩnh, hoặc trong dòng chất khí. Hệ số truyền nhiệt có thể lên đến $150 - 300 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ phụ thuộc vào kích thước của phần tử rắn, bản chất của môi trường liên tục, vận tốc dòng,... Hệ số truyền nhiệt ban đầu tăng lên rất mạnh theo vận tốc dòng, đạt được một cực đại và sau đó lại giảm theo tính không ổn định của lớp tầng sôi.

Các thiết bị phản ứng có lớp tầng sôi cũng có khả năng vận tải vật liệu rời (chất phản ứng hay xúc tác) làm cho các phần tử chất rắn được cung cấp, chuyển hoá và vận chuyển một cách liên tục (hình 6.10).

Nhược điểm của lớp tầng sôi chính là sự phân bố không đồng nhất các phần tử rắn trong môi trường chất khí do khuấy trộn, phân tán theo các chiều, do hình thành các “bong bóng” tạo nên hiện tượng “tuột” và sự phân bố thời gian lưu không đồng đều của các phần tử chất rắn.

Sự khuấy trộn, chuyển động của các phần tử rắn gây ra mài mòn bản thân chúng, mài mòn thiết bị,... cũng là một nhược điểm của lớp tầng sôi.

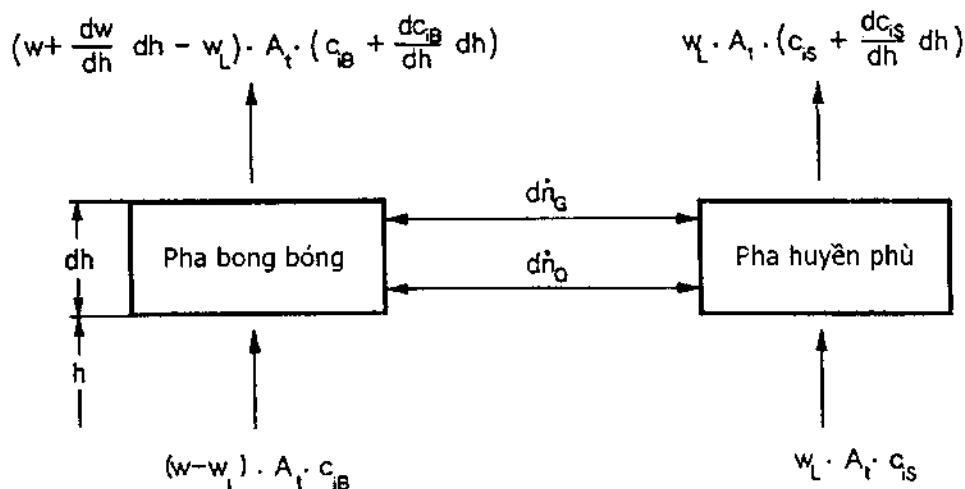
Cũng phải trình bày thêm, là việc thực tiễn hoá (chuyển quy mô) một quá trình tầng sôi từ phòng thí nghiệm vào công nghiệp là không đơn giản.

3.2.3. Mô hình hoá toán học các thiết bị phản ứng có lớp tầng sôi

Để mô tả quá trình làm việc của các thiết bị phản ứng có lớp tầng sôi đã có nhiều tài liệu chuyên khảo trên thế giới. Tựu trung có thể chia làm hai loại mô hình, mô hình “hai pha đơn giản” và mô hình “bong bóng”.

Mô hình “bong bóng” do KUNII và LEVENSPIEL phát triển, trong đó xem lớp tầng sôi gồm một pha “bong bóng” với những “bong bóng” có kích thước giống nhau và một pha huyền phù trong đó các phần tử rắn phân bố đều và bao quanh các “bong bóng” đó. Như vậy, để cho quá trình hoá học giữa pha khí và các phần tử chất rắn (có thể là chất xúc tác hay chất phản ứng) xảy ra được, các chất khí phản ứng từ các “bong bóng phải vận chuyển vào pha huyền phù. Cho nên để vận dụng mô hình “bong bóng” phải chấp nhận giả thiết là trong lớp tầng sôi, các bong bóng đó chuyển động lên độc lập với nhau, không ảnh hưởng lên nhau. Thật ra bao giờ cũng có những chuyển đổi qua lại giữa các “bong bóng”, tạo nên những kết hợp thành những bong bóng lớn hơn. Do đó, quá trình trao đổi khí giữa pha “bong bóng” và pha huyền phù là lớn hơn so với quá trình trao đổi từ những “bong bóng” riêng biệt với pha huyền phù. Đây cũng là một hạn chế của mô hình KUNII – LEVENSPIEL cũng như của các mô hình “pha bong bóng” khác.

Loại mô hình lớp tầng sôi thứ 2 là mô hình “ hai pha đơn giản”. Theo mô hình này, lớp tầng sôi được thay bằng hai thiết bị phản ứng một pha song song với nhau, giữa chúng xảy ra quá trình trao đổi chất thông qua dòng chéo (hình 6.12). Mô hình này được MAY, van DEEMTER và sau đó là BOECK và EMIG phát triển.



Hình 6.12: Mô hình hai pha của lớp tầng sôi.

$$d\dot{n}_G = k_G \cdot a (C_{i,S} - C_{i,B}) \cdot dV$$

với $k_G < 0$: dòng khí từ bong bóng đi vào pha huyền phù.

$$d\dot{n}_G = k_G \cdot C_{i,B} \cdot dV$$

với $k_Q > 0$ dòng khí đi từ pha huyền phù vào pha bong bóng.

$$d\dot{n}_Q = k_Q \cdot C_{i,S} \cdot dV$$

$$dV = A_t \cdot dh$$

Ta tiếp cận với mô hình với những giả thiết sau:

1. Trong pha bong bóng và pha huyền phù không có hiện tượng khuếch tán ngược.
2. Pha huyền phù luôn luôn chuyển động với vận tốc dòng tương ứng vận tốc tầng sôi W_L .

3. Nếu như quá trình phản ứng hoá học dẫn đến hiệu ứng thay đổi thể tích, thì vận tốc dòng W sẽ thay đổi (tính trên tiết diện ngang của thiết bị). Với giả thiết 2 ở trên, thay đổi vận tốc dòng khí do hiệu ứng thể tích $(W - W_L)$ là một hàm của chiều cao lớp tầng sôi.

4. Do tổn thất áp lực dọc theo lớp tầng sôi sẽ làm tăng vận tốc khí khi tăng chiều cao trên lưới phân phối khí. Từ đó cho thấy sự phụ thuộc của việc tăng vận tốc dòng theo chiều cao lớp (hiệu ứng này chỉ có tác dụng khi chiều cao của lớp tầng sôi đủ lớn. Với các thiết bị tầng sôi trong phòng thí nghiệm, không chứng tỏ hiệu ứng này).

5. Với bề mặt trao đổi chất riêng là $a = a(h) \text{ m}^2/\text{m}^3$ và độ rỗng của “bong bóng” $\epsilon_B = \epsilon_B(h)$ lấy các trị số tại chỗ. Độ rỗng của pha bong bóng được định nghĩa là thể tích tổng cộng của các bong bóng so với thể tích lớp tầng sôi, nghĩa là $\epsilon_B = V_B / V_{\text{lớp}}$.

6. Phản ứng xảy ra chủ yếu trong pha huyền phù.

Mô hình hai pha để thiết lập cân bằng cho cấu tử A_i trong một phần tử thể tích $dV = A_i \cdot dh$ của một lớp tầng sôi được trình bày trên hình 6.12.

A_i là diện tích tiết diện ngang của thiết bị phản ứng (lớp tầng sôi).

$C_{i,B}$ và $C_{i,S}$ là nồng độ của cấu tử A_i trong pha bong bóng và trong pha huyền phù, W là vận tốc dòng và W_L là vận tốc tại điểm tạo tầng sôi, (cả 2 đại lượng vận tốc này, tính trên tiết diện A_i của thiết bị rỗng).

$\dot{n}_G$ là dòng trao đổi trên cơ sở chênh lệch nồng độ $C_{i,S} - C_{i,B}$.

k_G : hệ số trao đổi chất.

$\dot{n}_Q$: dòng trao đổi giữa pha huyền phù và pha bong bóng do phản ứng thay đổi thể tích

Dưới đây là các phương trình cân bằng cho pha bong bóng và pha huyền phù cho trường hợp dòng khí đi từ pha huyền phù vào pha bong bóng ($k_Q > 0$).

Với pha bong bóng có:

(Dòng chất A_i đưa vào) – (Dòng chất A_i đi ra) = (dòng chất A_i đi vào hoặc đi ra thông qua trao đổi chất giữa pha bong bóng và pha huyền phù).

Như vậy trên cơ sở hình 6.12, ta có phương trình cân bằng chất cho pha bong bóng là:

$$\frac{dC_{i,B}}{dh} = \frac{-C_{i,B}}{(W - W_L)} \cdot \left(\frac{dW}{dh} \right) + \frac{k_Q \cdot C_{i,S}}{(W - W_L)} + \frac{k_G \cdot a(C_{i,S} - C_{i,B})}{(W - W_L)} \quad (6.59)$$

trong đó: $a[\text{m}^2/\text{m}^3]$ là bề mặt trao đổi chất riêng.

Với pha huyền phù có:

(Dòng chất A_i đưa vào) – (Dòng chất A_i đi ra) = (Dòng chất A_i đi vào hoặc đi ra thông qua trao đổi chất giữa pha bong bóng và pha huyền phù) + (lượng chất A_i sinh ra hay mất đi trong 1 đơn vị thời gian do các phản ứng hoá học).

Từ các ký hiệu đã có trên hình 6.12 ta có phương trình cân bằng chất cho pha huyền phù:

$$\frac{dC_{i,S}}{dh} = -\frac{k_Q}{W_L} \cdot C_{i,S} - \frac{k_G \cdot a}{W_L} \cdot (C_{i,S} - C_{i,B}) + \frac{1}{W_L} \left(\frac{dm_s}{dV} \right) \sum_j v_{ij} (r_{\text{eff},j})_{m_s} \quad (6.60)$$

trong đó $(r_{eff,j})_{ms}$ là vận tốc hiệu dụng của phản ứng thứ j tính trên một đơn vị khối lượng chất rắn (chất xúc tác).

Với khối lượng xúc tác m_s , thì trong một phân tố thể tích, ta có:

$$\frac{dm_s}{dh} = \rho_s (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) A_t \quad (6.61)$$

Tổn thất áp lực dọc theo chiều cao lớp sẽ là:

$$\frac{dp}{dh} = -\rho_s (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) g \quad (6.62)$$

Dòng chất tổng thể n biến thiên trong một phân tố thể tích dV do phản ứng hoá học là:

$$\frac{dn}{dh} = A_t \cdot \rho_s (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) \cdot \sum_j v_{ij} \cdot (r_{eff,j})_{ms}$$

$\frac{dn}{dh}$ được mô tả qua định luật khí lý tưởng: $p \cdot \dot{V} = nRT$:

$$\frac{dn}{dh} = \frac{1}{RT} \cdot \left[\frac{dp}{dh} \cdot \dot{V} + \frac{d\dot{V}}{dh} \cdot p \right] \quad (6.63)$$

với $\dot{V} = A_t \cdot w$ cho ta sự phụ thuộc chiều cao của vận tốc dòng (tính theo tiết diện A_t của ống rỗng).

$$\frac{dW}{dh} = \frac{1}{A_t} \cdot \frac{RT}{p} \cdot \frac{dn}{dh} - \frac{W}{p} \cdot \frac{dp}{dh} \quad (6.64)$$

Trên cơ sở giả thiết 2, theo đó thì pha huyền phù luôn vận chuyển với vận tốc W_L , với một phản ứng tăng thể tích, phải có một dòng thể tích từ pha huyền phù đi vào pha bong bóng; Ngược lại, với phản ứng giảm thể tích, dòng thể tích phải có hướng ngược lại nghĩa là từ pha bong bóng vào pha huyền phù. Trong một phân tố thể tích của thiết bị phản ứng, dòng thể tích này là:

$$d\dot{V}_Q = k_Q \cdot A_t \cdot dh \quad (6.65)$$

Từ cân bằng chất của pha huyền phù trong một phân tố thể tích, ta có:

$$\dot{n}_s - (\dot{n}_s + d\dot{n}_s) + A_t \cdot dh \cdot \rho_s (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) \cdot \sum_j v_{ij} (r_{eff,j})_{ms} = d\dot{n}_Q \quad (6.66)$$

$$\dot{n}_Q = \frac{\dot{V}_Q \cdot p}{RT} \quad (6.67)$$

Hệ số chuyển khối k_Q là:

$$k_Q = -\frac{1}{A_t} \cdot \frac{RT}{p} \left(\frac{d\dot{n}_s}{dh} \right) + \frac{RT}{p} \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) \sum_j v_{ij} (r_{eff,j})_{m_s} \quad (6.68)$$

$\frac{d\dot{n}_s}{dh}$ có thể mô tả thông qua định luật khí lý tưởng $\dot{n}_s = p \cdot \dot{V}_s / (RT)$:

$$\frac{d\dot{n}_s}{dh} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\dot{V}_s}{dh} \cdot p + \dot{V}_s \cdot \frac{dp}{dh} \right) \quad (6.69)$$

trong đó: $\frac{d\dot{V}_s}{dh} = 0$, theo giả thiết 2 ở trên. Với $\dot{V}_s = A_t \cdot W_L$ ta có:

$$k_Q = -\frac{W_L}{p} \cdot \frac{dp}{dh} + \frac{RT}{p} \rho_s (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_L) \sum_j v_{ij} (r_{eff,j})_{m_s} \quad (6.70)$$

Từ các phương trình đã đưa ra ở trên, có thể thấy rằng công việc mô hình hoá toán học các thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi là rất phức tạp cho dù đã phải chấp nhận nhiều giả thiết để đơn giản hoá vấn đề.

Để mô tả cấu trúc dòng trong thiết bị, còn cần phải quan tâm đến độ lớn của “bong bóng”, dòng khí tạo nên bong bóng, vận tốc vận chuyển của bong bóng, bề mặt trao đổi chất riêng tại mọi vị trí, cũng như hệ số chuyển khối k_G . Tất cả những vấn đề này không thể trình bày trong khuôn khổ của giáo trình này, xin bạn đọc tìm ở các tài liệu chuyên khảo về kỹ thuật tầng sôi.

Các phương trình cân bằng chất đã được thiết lập ở trên cho pha bong bóng và pha huyền phù (phương trình 6.59 và 6.60) giải được bằng các phương pháp số. Các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đã thu được trên thế giới cũng đã cho thấy rằng, mô hình đã trình bày tương hợp tốt với thực tế.

Chương 7

CÁC QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DỊ THỂ GIỮA CHẤT RẮN VÀ MỘT PHA LIÊN TỤC

I. KHÁI NIỆM CHUNG

Các phản ứng giữa một pha liên tục và các pha rắn rất phổ biến trong thực tế, điển hình là trong công nghiệp luyện kim. Các phản ứng đó nói chung tiến hành theo 3 phương thức sau đây:

Cấu tử A (trong pha liên tục) + Cấu tử B (rắn)

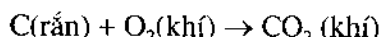
→ sản phẩm trong pha liên tục (7.1)

→ sản phẩm rắn (7.2)

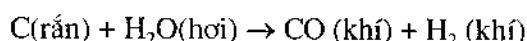
→ sản phẩm rắn và sản phẩm trong pha liên tục (7.3)

Ví dụ:

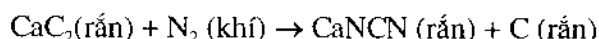
1. phản ứng đốt than :



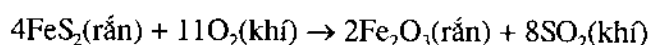
2. phản ứng khí hoá than:



3. phản ứng chế tạo canxicyanamid



4. phản ứng đốt pyrit:



Cả 4 trường hợp đã nêu trong các ví dụ trên đều là các phản ứng giữa một cấu tử trong pha liên tục với chất rắn và tạo thành một trong ba dạng sản phẩm: chỉ có sản phẩm là chất khí (trong pha liên tục) như ở phản ứng 1 và 2; chỉ tạo thành sản phẩm rắn như ở phản ứng 3 và ở phản ứng 4: tạo thành cả sản phẩm ở trong pha phân tán (chất rắn) và sản phẩm trong pha liên tục (chất khí). Một điều thống nhất trong cả 4 ví dụ đã nêu ở trên là *cấu trúc, độ lớn bề mặt phản ứng và thành phần* của các pha rắn thay đổi liên tục theo tiến trình của phản ứng và do đó chắc chắn vận tốc hiệu dụng của phản ứng cũng thay đổi theo. Việc tính toán

thiết bị phản ứng để tiến hành các quá trình đó rất phức tạp và về nguyên tắc không thể giải quyết được về phương diện tổng thể. Nhưng như đã trình bày ở nhiều chương trước, trong những trường hợp cụ thể, người ta có thể chấp nhận những giả thiết nhất định và chọn lấy những mô hình toán học đủ đơn giản mô tả được những nét chính, cơ bản của quá trình.

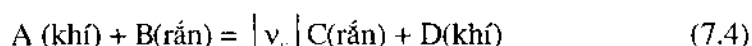
Để mô tả định lượng các phản ứng dị thể, không xúc tác như vậy, trên thế giới sử dụng phổ biến mô hình “*nhân chất rắn với lớp vỏ bọc*” (shrinking core model). Trong xây dựng mô hình này, giả thiết rằng ban đầu chỉ có một lớp chất rắn bên ngoài tham gia phản ứng và vùng phản ứng cứ như vậy dịch dần về phía tâm phần tử chất rắn, trong khi đó hình thành một lớp chất rắn trơ. Chính lớp chất rắn đó là sản phẩm rắn của phản ứng và phần nhân chất rắn chưa phản ứng sẽ thu nhỏ dần. Mô hình này được sử dụng tốt trong trường hợp độ xốp của phần chất rắn chưa tham gia phản ứng đủ nhỏ và khi đó phản ứng chỉ xảy ra ở miền tiếp giáp giữa phần nhân chất rắn không xốp và lớp vỏ sản phẩm phản ứng cũng đủ xốp (hình 7.1). Mô hình cũng sử dụng tốt cho trường hợp phản ứng xảy ra rất nhanh và vùng phản ứng được giới hạn trong một lớp mỏng của vùng tiếp giáp giữa nhân chất rắn chưa phản ứng và lớp vỏ hình thành bởi các sản phẩm phản ứng.

Trường hợp chất rắn đủ xốp để cho pha hơi (khí) có thể đi vào bên trong chất rắn theo hệ mao quản, phản ứng sẽ xảy ra trong toàn bộ phần tử chất rắn và cũng có thể là vận tốc phản ứng ở các điểm sẽ khác nhau. Để mô tả hệ trong trường hợp này, người ta dùng “mô hình đồng thể” hay cũng còn gọi là mô hình phản ứng liên tục (homogeneous model hay continuous reaction model). Cả hai loại mô hình đã kể trên đều nằm trong vùng cận của các quá trình phản ứng dị thể không xúc tác giữa chất rắn và một pha liên tục. Chúng không thể mô tả được bản chất thực tế của quá trình vì trong thực tiễn các quá trình phản ứng thực thường nằm giữa các cận đã giả thiết ở trên.

Trong phạm vi giáo trình này vì lý do đơn giản của các mô tả toán học, chỉ xét mô hình thứ nhất.

II. MÔ HÌNH “NHÂN CHẤT RẮN CÓ LỚP VỎ BỌC”

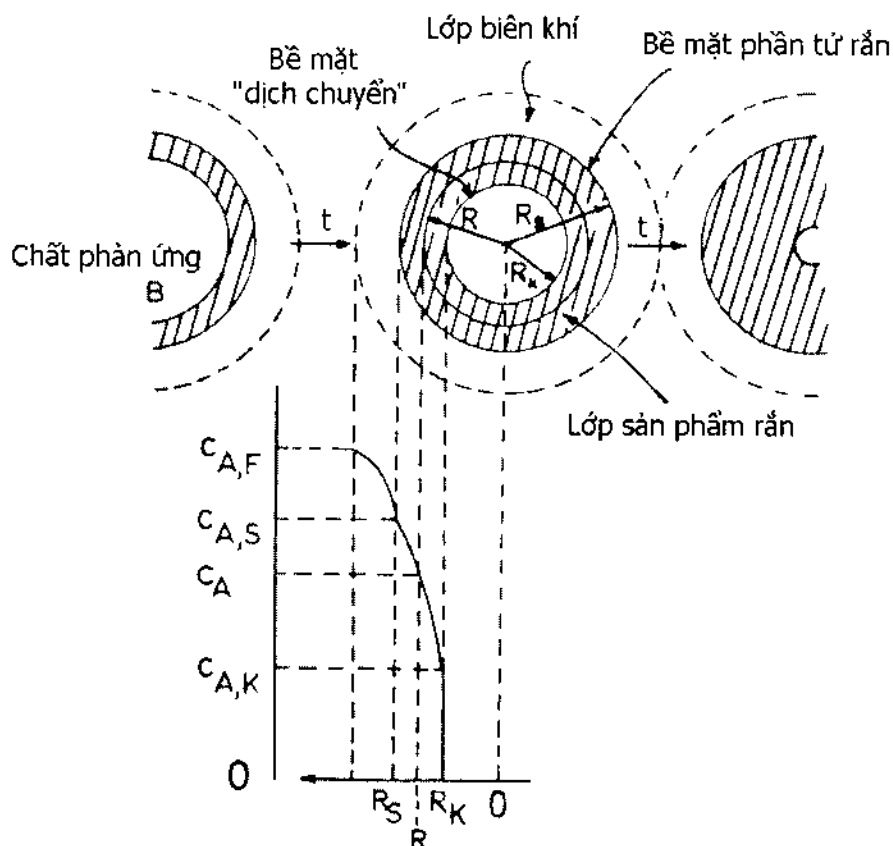
Chẳng hạn có hệ phản ứng:



Tương ứng mô hình “nhân chất rắn có lớp vỏ bọc” quá trình chuyển hoá hoá học trải qua các giai đoạn sau đây (hình 7.1).

- Khuếch tán chất khí A qua lớp biên chất khí đến bề mặt của phần tử chất rắn B.
- Khuếch tán chất khí A qua lớp vỏ trơ là sản phẩm rắn C của phản ứng đến bề mặt của tác nhân phản ứng rắn B.
- Phản ứng giữa chất khí A và chất rắn B.

- Khuếch tán sản phẩm khí D tạo thành qua lớp sản phẩm rắn C đến bề mặt bên ngoài phần tử rắn.
- Vận chuyển sản phẩm khí D qua lớp biên vào trong dòng khí.



Hình 7.1: Mô tả phân bố nồng độ trong một phần tử hình cầu theo mô hình "lớp vỏ chất rắn trơ".

Gọi nồng độ của chất khí A trong dòng liên tục là $C_{A,F}$, nồng độ của nó trên mặt ngoài phần tử rắn là $C_{A,S}$, trong nội bộ chất rắn tạo thành là C_A và trên bề mặt nhân chất rắn còn lại (cấu tử phản ứng B) là $C_{A,K}$. Gọi bán kính của phần tử rắn hình cầu khi bắt đầu quá trình phản ứng là R_s , bán kính chạy của bề mặt phản ứng là R_k và bán kính của một mặt bất kỳ trong lớp sản phẩm rắn tạo thành là R .

Ta lại giả thiết trong suốt quá trình phản ứng, phần tử rắn luôn giữ dạng cầu, bán kính tổng của phần tử vẫn là R_s không thay đổi. Ngoài ra ta chấp nhận vận tốc dịch chuyển của phản ứng về phía tâm phần tử dR_k/dt là rất nhỏ so với vận tốc khuếch tán khí A qua lớp sản phẩm rắn (đây chính là điều kiện giả ổn định - trên thực tế là đảm bảo vì mật độ của chất khí trong trong hệ thống mao quản là rất nhỏ hơn mật độ của cấu tử rắn B). Đồng thời ta xem phần tử rắn là đẳng nhiệt.

Với những giả thiết trên, rõ ràng vận tốc của các giai đoạn từ 1 đến 3, tức là quá trình khuếch tán cấu tử A qua lớp biên, khuếch tán cấu tử A qua lớp sản phẩm rắn được tạo thành và phản ứng trên bề mặt nhân chất rắn B phải bằng nhau:

1. Khuếch tán cấu tử A qua lớp biên

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_s^2 \cdot \beta (C_{A,F} - C_{A,S}) \quad (7.5)$$

2. Khuếch tán chất khí phản ứng A qua lớp sản phẩm rắn tạo thành tại vị trí $R = R_K$

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_K^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=R_K} \quad (7.6)$$

3. Phản ứng hoá học xảy ra trên bề mặt phần nhân chất rắn tại $R = R_K$ (chẳng hạn phản ứng không thuận nghịch bậc 1).

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_K^2 k_s \cdot C_{A,K} \quad (7.7)$$

trong đó:

β : hệ số cấp khối $\left[\frac{m}{s} \right]$;

D_e : hệ số khuếch tán hiệu dụng chất khí A qua lớp sản phẩm rắn xốp $\left[\frac{m^2}{s} \right]$;

k_s : hằng số vận tốc phản ứng tính trên một đơn vị diện tích bề mặt phản ứng $\left[\frac{m}{s} \right]$.

Gradient nồng độ cấu tử A dC_A/dR trong lớp sản phẩm rắn tạo thành thu được qua giải phương trình cân bằng chất trong lớp đó, khi xem số hạng đặc trưng cho phản ứng hoá học là bằng không (không có phản ứng hoá học):

$$\frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dC_A}{dR} = 0 \quad (7.8)$$

Với các điều kiện biên:

$$C_A = C_{A,S} \quad \text{khi} \quad R = R_S \quad (7.9a)$$

$$C_A = C_{A,K} \quad \text{khi} \quad R = R_K \quad (7.9b)$$

Giải phương trình vi phân (7.8) ta có:

$$C_A = C_{A,K} + (C_{A,S} - C_{A,K}) \cdot \frac{(1 - R_K/R)}{(1 - R_K/R_S)} \quad (7.10)$$

Do đó, tại $R = R_K$ ta có:

$$\left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=R_K} = \frac{C_{A,S} - C_{A,K}}{R_K(1 - R_K/R_S)} \quad (7.11)$$

Thay kết quả gradient nồng độ đã tính được ở biểu thức (7.11) vào biểu thức (7.6) ta có:

$$-\frac{dn_A}{dt} = 4\pi R_K \cdot D_e \cdot \frac{C_{A,S} - C_{A,K}}{R_K(1 - R_K/R_S)} \quad (7.12)$$

Giản ước đại lượng $C_{A,S}$ và $\frac{dn_A}{dt}$ bằng các phương trình (7.5), (7.7) và (7.12) như sau:

Từ (7.5) và (7.7) có:

$$\begin{aligned} 4\pi R_S^2 \beta (C_{A,F} - C_{A,S}) &= 4\pi R_K^2 k_S C_{A,K} \\ \rightarrow C_{A,F} &= \frac{k_S}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^2 \cdot C_{A,K} + C_{A,S} \end{aligned} \quad (*)$$

Từ (7.7) và (7.12) có:

$$\begin{aligned} 4\pi R_K^2 \cdot k_S \cdot C_{A,K} &= 4\pi R_K \cdot D_e \cdot \frac{C_{A,S} - C_{A,K}}{1 - R_K/R_S} \\ \rightarrow C_{A,S} &= \left[\frac{k_S R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_S} \right) + 1 \right] \cdot C_{A,K} \end{aligned} \quad (**)$$

Kết hợp (*) và (**) thu được:

$$C_{A,F} = \left[1 + \frac{k_S}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^2 + \frac{k_S R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_S} \right) \right] C_{A,K}$$

Do đó, ta có $C_{A,K}$ như là một hàm số của $C_{A,F}$ và R_K

$$C_{A,K} = \frac{C_{A,F}}{1 + \frac{k_S}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^2 + \frac{k_S R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_S} \right)} \quad (7.13)$$

Và lượng cấu tử A được chuyển hoá trong một phân tử hình cầu, trong một đơn vị thời gian sẽ là:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi R_K^2 \cdot k_S \cdot C_{A,F}}{1 + \frac{k_S}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^2 + \frac{k_S R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_S} \right)} \quad (7.14)$$

Nếu như trong không gian thể tích của thiết bị phản ứng chứa Z_s phần tử chất rắn tham gia phản ứng:

$$\frac{Z_s}{V_R} = \frac{3(1-\varepsilon)}{4\pi R_s^3} \quad (7.15)$$

Với ε là độ xốp của lớp hạt, thì có thể tính được lượng cấu tử A được chuyển hoá trong thiết bị phản ứng bằng cách nhân phương trình trên với Z_s .

Như đã định nghĩa ở trên (hình 7.1) R_K là bán kính phần nhân chất rắn hay bán kính của bề mặt phản ứng là một đại lượng phụ thuộc thời gian, cho nên để thiết lập mô hình tính toán thiết bị phản ứng, rõ ràng ta phải xây dựng quan hệ giữa R_K và thời gian tiến hành phản ứng.

Thật vậy, giữa lượng cấu tử chất rắn B được chuyển hoá trong một đơn vị thời gian và bán kính R_K phải có quan hệ sau:

$$\begin{aligned} \frac{dn_B}{dt} &= \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dt} = \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dR_K} \cdot \frac{dR_K}{dt} \\ &= \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR_K}{dt} \cdot \frac{d}{dR_K} \left(\frac{4\pi}{3} R_K^3 \right) \\ &= \frac{4\pi R_K^2 \rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR_K}{dt} \end{aligned} \quad (7.16)$$

Trong đó M_B , ρ_B , V_B là khối lượng mol, khối lượng riêng và thể tích của phần tử chất phản ứng rắn B.

Mặt khác như đã giả thiết hệ chỉ có 1 phản ứng hoá học, nghĩa là :

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{|v_B|} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{4\pi R_K^2 \rho_B}{|v_B| M_B} \cdot \frac{dR_K}{dt} \quad (7.17)$$

Dem thế phương trình này vào phương trình (7.7) thu được:

$$\frac{dR_K}{dt} = - \frac{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AK}}{\rho_B} \quad (7.18)$$

Và dem thay C_{AK} bằng biểu thức (7.13) ta có:

$$\frac{dR_K}{dt} = - \frac{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s}{\rho_B} \cdot \frac{C_{AF}}{1 + \frac{k_s}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_s} \right)^2 + \frac{k_s \cdot R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_s} \right)} \quad (7.19)$$

Phương trình (7.14) và (7.19) cùng cho biết vận tốc hiệu dụng của phản ứng trong một phần tử hạt rắn hình cầu khi chuyển hoá hoá học chúng bằng chất khí. Vận tốc hiệu dụng

này là một hàm số của nồng độ cấu tử khí trong dòng liên tục và cũng là hàm số của thời gian. Việc giải phương trình (7.19) còn tùy sự phụ thuộc của nồng độ pha khí $C_{A,F}$ thời gian, hay nói một cách khác là tùy vào phương thức tiến hành phản ứng. Chẳng hạn với thiết bị liên tục, dòng khí được khuấy trộn hoàn toàn và do đó $C_{A,F}$ sẽ là không đổi kể cả theo thời gian và không gian.

2.1. Độ chuyển hoá của phần tử pha rắn là hàm của thời gian, thành phần pha liên tục không đổi

Trường hợp thành phần của pha liên tục không đổi theo thời gian, tích phân phương trình (7.19), ta thu được biểu thức liên hệ giữa thời gian t và bán kính R_K ($R_K = R_S$ tại $t = 0$) cho một phần tử chất rắn riêng biệt:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_S \cdot C_{A,P}} \left[\left(1 - \frac{R_K}{R_S} \right) + \frac{k_S}{3\beta} \left(1 - \frac{R_K^3}{R_S^3} \right) + \frac{k_S \cdot R_S}{D_e} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \cdot \frac{R_K^2}{R_S^2} + \frac{1}{3} \cdot \frac{R_K^3}{R_S^3} \right) \right] \quad (7.20)$$

và rõ ràng giữa độ chuyển hoá chất rắn B trong phần tử chất rắn với bán kính R_K của nó phải có quan hệ sau:

$$U_B = 1 - \frac{m_B}{m_B^0} = 1 - \frac{\frac{4\pi}{3} R_K^3 \cdot \rho_B}{\frac{4\pi}{3} R_S^3 \cdot \rho_B} = 1 - \left(\frac{R_K}{R_S} \right)^3 \quad (7.21)$$

Phương trình (7.20) dùng cho trường hợp tổng quát nghĩa là khi cả 3 giai đoạn (vận tải qua lớp biên khí, khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn xốp và phản ứng hoá học trên bề mặt chất rắn) có vận tốc tương đương nhau. Trường hợp trở lực của một giai đoạn nào đó rất lớn hơn so với trở lực của các giai đoạn khác, phương trình được giản đơn hơn một cách đáng kể, ta xét một số trường hợp cụ thể sau đây:

1/ Giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình là vận tải qua lớp biên

Nghĩa là trong phương trình (7.20) có $k_S \gg \beta$ và $k_S R_S \ll D_e$ cho nên số hạng thứ 2 trong dấu ngoặc vuông sẽ rất lớn hơn các số hạng khác và do đó có thể bỏ qua các số hạng đó, vậy từ phương trình (7.20) ta có:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_S \cdot C_{A,F}} \cdot \frac{k_S}{3\beta} \left(1 - \frac{R_K^3}{R_S^3} \right) \quad (7.22a)$$

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_S}{3 \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot \beta \cdot C_{A,F}} \cdot U_B \quad (7.22b)$$

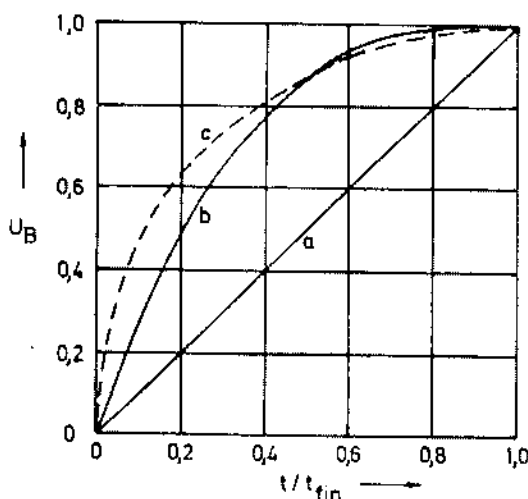
Thời gian cần thiết để phần tử chất rắn chuyển hoá hoàn toàn ($U_B = 1$) là:

$$t_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_S}{3 \cdot |v_B| \cdot M_B \cdot \beta \cdot C_{A,F}} \quad (7.23)$$

và rõ ràng

$$U_B = \frac{t}{t_{fin}} \quad (7.24)$$

Trường hợp này độ chuyển hoá phụ thuộc tuyến tính vào tỷ số t/t_{fin} (đường thẳng a).



Hình 7.2: Tiến trình phản ứng giữa một phần tử rắn hình cầu trong pha khí được mô tả như là hàm số của độ chuyển hoá U_B vào đại lượng t/t_{fin} (t_{fin} : thời gian phản ứng cần thiết để $U_B = 1$).

Giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình là:

- a: Vận tải qua lớp biên chất khí ;
- b: Phản ứng hoá học ;
- c: Khuếch tán tác nhân khí qua lớp sản phẩm rắn, xốp.

2/ Giai đoạn quyết định vận tốc quá trình là phản ứng hoá học trên bề mặt

Trong thực tế, khi vận tốc dòng của lưu thể đủ lớn, có thể bỏ qua trở lực của quá trình vận tải chất phản ứng khí (A) qua lớp biên, đồng thời khi lớp sản phẩm rắn tạo thành đủ xốp và ở độ chuyển hoá thấp, trở lực khuếch tán chất khí qua lớp sản phẩm rắn xốp cũng có thể bỏ qua. Nghĩa là khi đó vận tốc chung của quá trình hoàn toàn được quyết định bởi vận tốc phản ứng hoá học, nghĩa là $\beta \gg k_s$ và $D_c \gg k_s R_s$ và từ phương trình (7.20) ta có:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AF}} \left(1 - \frac{R_K}{R_s} \right)$$

(7.25a)

Sử dụng biểu thức (7.21) ta có:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AF}} \left[1 - (1 - U_B)^3 \right] \quad (7.25b)$$

Tương tự như trên, thời gian để chuyển hoá hoàn toàn ($U_B = 1$) sẽ là:

$$t_{fin} = \frac{\rho_B \cdot R_s}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AF}} \quad (7.26)$$

$$\text{và} \quad \frac{t}{t_{\text{fin}}} = 1 - (1 - U_B)^{\frac{1}{3}}$$

Quan hệ giữa U_B và t/t_{fin} theo phương trình này chính là đường cong b ở hình vẽ trên hình (7.2).

3/ Giai đoạn quyết định vận tốc của quá trình là khuếch tán chất khí phản ứng A qua lớp sản phẩm rắn xốp:

Vận tốc chung của quá trình chuyển hoá sẽ được quyết định bởi khuếch tán cấu tử khí A qua lớp sản phẩm rắn xốp khi:

$$k_s R_s \gg D_c \quad \text{và} \quad \beta \gg k_s$$

Khi đó có thể bỏ qua hai số hạng đầu trong ngoặc vuông của phương trình (7.20) và kết hợp với phương trình (7.21) ta có thời gian cần thiết để đạt được độ chuyển hoá chất phản ứng rắn B, U_B là:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s^2}{6 \cdot |v_B| \cdot M_B D_c C_{AF}} [3 - 3(1 - U_B)^{2/3} - 2U_B] \quad (7.28)$$

Thời gian phản ứng cần thiết để chuyển hoá hoàn toàn cấu tử B ($U_B = 1$) trong trường hợp này sẽ là :

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s^2}{6 \cdot |v_B| \cdot M_B D_c C_{AF}} \quad (7.29)$$

và quan hệ:

$$\frac{t}{t_{\text{fin}}} = 3 - 3(1 - U_B)^{2/3} - 2U_B \quad (7.30)$$

được mô tả bằng đường cong C trên hình 7.2.

4. Ví dụ 7.1:

Có phản ứng giữa các phần tử chất rắn hình cầu với một chất khí, để phản ứng hết toàn bộ phần tử, đã đo được thời gian t_{fin} tương ứng với kích thước phần tử như sau:

Kích thước phần tử (mm)	0,065	0,130	0,260
t_{fin} (phút)	6,0	12,0	24,0

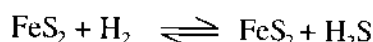
Hãy xét xem giai đoạn nào quyết định vận tốc của quá trình chuyển hoá nếu như bỏ qua trở lực vận tải qua lớp biên chất khí.

GIẢI:

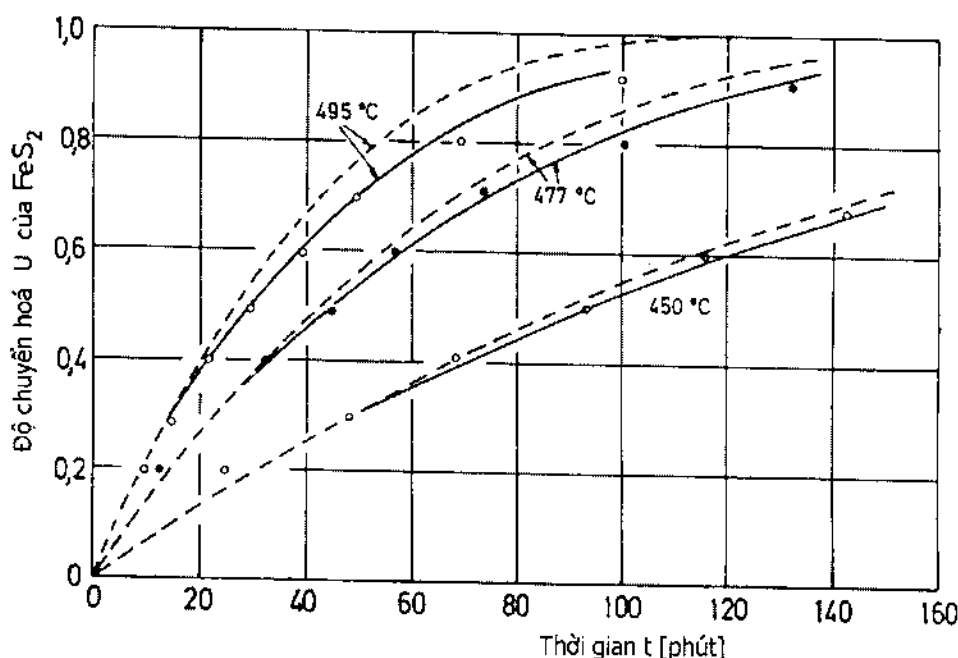
Kết quả thực nghiệm cho thấy t_{in} tỷ lệ thuận với bán kính phần tử, rõ ràng giai đoạn quyết định vận tốc quá trình chuyển hoá là phản ứng hoá học (tương ứng phương trình (7.26)). Vì nếu giai đoạn khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn xốp tạo thành là giai đoạn quyết định vận tốc chung của quá trình, thì t_{in} phải tỷ lệ thuận với bình phương của bán kính phần tử (phương trình 7.29).

5. Ví dụ 7.2:

Phản ứng khử pyrit sắt bằng hydro xảy ra theo sơ đồ :



Khí hydro được dẫn qua lớp pyrit với tốc độ đủ lớn và các kết quả nghiên cứu trước đây cũng đã cho phép xem phản ứng là thuận nghịch và có bậc 1 với hydro. Thực nghiệm đã tiến hành tại $T = 450, 477$ và 495°C và tương ứng với các nhiệt độ đó, độ chuyển hoá phụ thuộc thời gian phản ứng như hình vẽ (hình 7.3).



Hình 7.3: Độ chuyển hoá FeS_2 trong phản ứng $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ [đường nét đứt là tính theo phương trình (b)- đã được rút ra theo phương trình (a); x, o là các điểm thực nghiệm].

Bán kính trung bình của phần tử rắn là $3,5 \cdot 10^{-5}$ m, khối lượng riêng $\rho = 5 \cdot 10^3$ kg/m³.

Hãy xét xem, mô hình “ nhân chất rắn có lớp vỏ bọc” có tương hợp với các số liệu không, đồng thời hãy tính hằng số vận tốc phản ứng (k_r và năng lượng hoạt hoá ΔE) và hệ số khuếch tán hiệu dụng khí H_2 qua lớp sản phẩm rắn đã được hình thành.

GIẢI:

Theo dữ kiện của đầu bài, vận tốc dòng hydro đủ lớn, ta bỏ qua trở lực vận tải qua lớp biên chất khí và do đó phương trình (7.20) trên cơ sở kết hợp với phương trình (7.21) trở thành:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AF}} \left\{ 1 - (1 - U_B)^{\frac{1}{3}} + \frac{k_s \cdot R_s}{6 \cdot D_e} \left[1 - 3(1 - U_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - U_B) \right] \right\} \quad (a)$$

Ở những độ chuyển hoá thấp, lớp sản phẩm rắn được hình thành còn rất mỏng và quá trình chuyển hoá chung được quyết định bởi vận tốc của giai đoạn phản ứng hoá học ($k_s R_s \ll 6D_e$). Điều này chắc chắn lại càng đúng khi nhiệt độ phản ứng thấp.

Ta cho rằng ở nhiệt độ $T^0 = 450^\circ\text{C}$ giả thiết này được thoả mãn thì phương trình (a) ở trên sẽ có thể được đơn giản hoá thành:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s \left[1 - (1 - U_B)^{\frac{1}{3}} \right]}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{AF}} \quad (b)$$

Vì áp suất khí không cao (áp suất thường) nên ở $T^0 = 450^\circ\text{C}$ ta có:

$$C_{AF} = \frac{P}{RT} = \frac{101325}{8,314(273 + 450)} = 16,9 \text{ mol/m}^3 \quad (c)$$

Thay các số liệu đã có vào phương trình (b) thu được:

$$\begin{aligned} t &= \frac{(5 \cdot 10^3) \cdot (3,5 \cdot 10^{-5}) \cdot [1 - (1 - U_B)^{1/3}]}{0,12 \cdot k_s \cdot 16,9} \\ &= \frac{8,6 \cdot 10^{-2}}{k_s} [1 - (1 - U_B)^{1/3}] \end{aligned} \quad (d)$$

Từ số liệu thực nghiệm đã cho (trường hợp với đồ thị hình 7.3 ở trên), ta có:

$$U_B = 0,2 \text{ tương ứng với } t = 30,9 \text{ phút.}$$

và :

$$T = 273 + 450 = 723 \text{ K}$$

$$(k_s)_T = \frac{8,62 \cdot 10^{-2}}{30,9 \cdot 60} \left[1 - (1 - 0,2)^{1/3} \right]$$

$$(k_s)_T = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s (*)}$$

Tương tự như vậy:

$$T = 273 + 477 = 750 \text{ K}$$

$$(k_s)_T = 7,23 \cdot 10^{-6} \text{ m/s (**)}$$

Do đó tính được:

$$(k_s)_0 = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

năng lượng hoạt hoá $\Delta E = 129,5 \text{ kJ/mol}$.

Tại $T = 495^\circ\text{C}$:

$$(k_s)_{T=768\text{K}} = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s (***)}$$

Với các hằng số vận tốc phản ứng đã tính được theo (*), (**) và (***) khi bỏ qua trở lực khuếch tán, dùng phương trình (b) để tính sự phụ thuộc của độ chuyển hoá U_B vào thời gian và vẽ quan hệ U_B – thời gian phản ứng t lên cùng đồ thị (hình 7.3) những đường nét đứt cho thấy rằng, những đường cong tương ứng với các giá trị tính chỉ trùng hợp tốt với đường cong thực nghiệm ở những độ chuyển hoá thấp. Với độ chuyển hoá lớn và ở cả hai nhiệt độ cao hơn, độ chuyển hoá tính được cao hơn nhiều so với các giá trị thực nghiệm. Điều đó chứng tỏ rằng, không được phép bỏ qua trở lực khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn, xốp.

Như vậy, nếu như trở lực vận tải bên ngoài của lớp khí phản ứng ở lớp biên có thể bỏ qua, phương trình (a) ở trên sẽ mô tả tương quan giữa độ chuyển hoá và thời gian phản ứng khi có kể đến trở lực khuếch tán qua lớp sản phẩm rắn, xốp. Ta ký hiệu thời gian phản ứng này (theo phương trình (a)) là t^* và thời gian phản ứng tính theo phương trình (b) là t , thì đem chia (a) cho (b) ta có:

$$\frac{t}{t^*} = 1 + \frac{k_s \cdot R_s}{6D_e} \left[1 + (1 - U_B)^{1/3} - 2(1 - U_B)^{2/3} \right] \quad (e)$$

Với một độ chuyển hoá U_B đã ấn định, có thể xác định được giá trị t theo đồ thị đã được vẽ từ tính toán theo phương trình (b). Giá trị t^* ở cùng độ chuyển hoá đó người ta chọn sao cho phù hợp nhất với thực nghiệm. Người ta tính t^*/t cũng như biểu thức trong dấu ngoặc vuông và vì k_s và R_s đã biết, với t và t^* đã xác định được tương ứng với U_B đã ấn định, có thể tính được hệ số khuếch tán D_e .

Thật vậy, chẳng hạn đối với nhiệt độ $T = 477^\circ\text{C}$ và với độ chuyển hoá $U_B = 0,6$, từ phương trình (b) tính được thời gian phản ứng là: 53,95 phút (hình 7.3). Trên cơ sở các số liệu thực nghiệm thu được ta có thời gian phản ứng thực tế để đạt được độ chuyển hoá đó là:

$t^* = 58$ phút. Như vậy:

$$\frac{t^*}{t} = \frac{58}{53,95} = 1,075 \text{ và với } U_B = 0,6$$

theo phương trình (e) ta có:

$$1,075 = 1 + \frac{k_s \cdot R_s}{6D_e} \cdot [1 + 0,4^{1/3} - 2,0,4^{2/3}] =$$

$$= 1 + \frac{k_s \cdot R_s}{6 \cdot D_e} = 0,11525 = \frac{(7,23 \cdot 10^{-6})(3,5 \cdot 10^{-5})}{6D_e}$$

$$D_e = 3,66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Sử dụng trị số của hệ số khuếch tán đã tìm được này và bằng phương trình (a) tính được quan hệ giữa độ chuyển hoá pyrit và thời gian. Đó chính là những đường cong nét đứt trên hình (7.3). Dem so sánh những đường cong này với những đường cong thực nghiệm thu được đã thấy được ảnh hưởng của trở lực khuếch tán của lớp sản phẩm rắn FeS đặc biệt ở những nhiệt độ phản ứng cao và khi độ chuyển hoá đã đủ lớn.

Ví dụ này chứng tỏ rằng, bằng mô hình “nhân chất rắn có lớp vỏ bọc” đã cho một sự tương hợp tốt giữa các kết quả tính toán và số liệu thu được từ thực nghiệm.

III. TÍNH TOÁN CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐỂ TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG GIỮA MỘT PHA LIÊN TỤC VÀ CHẤT RẮN

Tính toán các thiết bị phản ứng cho hệ phản ứng giữa một pha liên tục với các phần tử rắn được quyết định bởi trạng thái dòng chảy của pha liên tục và các phần tử rắn trong thiết bị. Nói chung, việc tính toán thiết bị phản ứng cho các hệ phản ứng này không khác biệt mấy so với tính toán các thiết bị phản ứng xúc tác dị thể đã được trình bày ở chương 6. Điểm đặc biệt ở đây là vận tốc của các quá trình chuyển hoá hoá học chẳng những phụ thuộc vào thời gian mà còn phụ thuộc vào trạng thái của thiết bị và nói chung thông thường các phần tử rắn đều chuyển động một cách liên tục từ đầu đến cuối thiết bị.

Đơn giản nhất là thành phần pha liên tục đồng nhất trong toàn bộ thiết bị. Chẳng hạn khi pha liên tục được khuấy trộn mạnh, hoặc trong một số trường hợp ở thiết bị có lớp chất rắn chuyển động. Để tính toán độ chuyển hoá trung bình trong các thiết bị như vậy có thể dùng phương trình (7.20) ở trên kết hợp với sự phân bố thời gian lưu và phân bố kích thước tập hợp các phần tử rắn (sẽ trình bày ở phần sau).

Trường hợp thành phần của pha liên tục là một hàm của không gian phản ứng như khi hệ với một dòng chảy theo mô hình đẩy lý tưởng (thiết bị phản ứng trong lớp phần tử rắn tĩnh, có cấu trúc dòng chảy gần giống mô hình này); việc tính toán phức tạp hơn và chỉ có thể, khi cấu trúc dòng của cả pha liên tục lẫn pha phân tán được xác định.

3.1. Trường hợp thành phần pha liên tục đồng nhất trong toàn bộ không gian của thiết bị phản ứng

Chẳng hạn cấu tử phản ứng trong pha khí là A, tại mọi điểm trong không gian của thiết bị đều có nồng độ là $C_{A,F}$. Giả thiết này có thể được thoả mãn khi:

- Pha khí được khuấy trộn mãnh liệt;
- Độ chuyển hoá của cấu tử trong pha khí rất nhỏ và dòng chất khí chuyển động.

Ngoài ra thời gian lưu của các phần tử chất rắn phải đồng nhất (lớp tĩnh hay lớp chất rắn chuyển động liên tục theo nguyên lý không có chuyển động ngược dòng). Các thiết bị hoàn nguyên xúc tác chế biến dầu mỏ (đốt lớp than bám trên bề mặt xúc tác bằng một lượng dư không khí dư rất lớn trong thiết bị có lớp phần tử rắn chuyển động, làm việc gián đoạn), hoặc lớp thiết bị có lớp chất rắn chuyển động từ trên xuống với vận tốc dòng chất khí rất lớn và sự thay đổi thành phần của dòng khí trong thiết bị phản ứng có thể bỏ qua, đều có thể xem như thoả mãn các giả thiết ở trên.

Đem thế phương trình (7.21) vào phương trình (7.20) ta có được quan hệ giữa thời gian phản ứng t (chính là thời gian lưu cần thiết cho các phần tử pha rắn trong thiết bị phản ứng) và độ chuyển hoá của cấu tử rắn U_B cho những phần tử rắn có bán kính R_s nhất định:

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_s}{|v_B| \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_{A,F}} \left\{ 1 - (1 - U_B)^{\frac{1}{3}} + \frac{k_s}{3\beta} U_B + \frac{k_s \cdot R_s}{6D_c} \left[3 - 3(1 - U_B)^{\frac{2}{3}} - 2U_B \right] \right\} \quad (7.31)$$

Nếu như cấu tử phản ứng rắn là một hỗn hợp phức tạp với n hợp phần với kích thước phần tử khác nhau, và nếu như W_α là khối lượng của hợp phần hạt có bán kính từ $R_{s\alpha}$ đến $R_{s\alpha} + \Delta R_{s\alpha}$ thì sau một thời gian phản ứng t nhất định, độ chuyển hoá chất rắn thuộc hợp phần này trong phần tử sẽ là $U_{B\alpha}$. Độ chuyển hoá trung bình của hỗn hợp sau thời gian phản ứng t sẽ là:

$$\overline{U_B} = \sum_{\alpha=1}^n U_{B\alpha} \cdot W_\alpha \quad (7.32)$$

Với những thiết bị có lớp chất rắn chuyển động, thông thường các phần tử có đường kính khác nhau lại có thời gian lưu khác nhau và về nguyên tắc sẽ có một sự phụ thuộc giữa thời gian lưu và đường kính phần tử rắn. Khi đó độ chuyển hoá sẽ được tính theo phương trình (7.31) cho những hợp phần có đường kính khác nhau với những thời gian lưu của các phần tử có độ lớn tương ứng rồi độ chuyển hoá trung bình lại được tính theo (7.32).

3.2. Trường hợp thành phần pha khí khác nhau tại mọi điểm của không gian thiết bị phản ứng

a. Với thiết bị có lớp chất rắn tĩnh

Trong một thiết bị phản ứng có lớp phần tử rắn không chuyển động, thường nồng độ cấu tử phản ứng trong pha liên tục thay đổi theo chiều cao (chiều dài) của lớp. Vận tốc phản ứng tại mỗi điểm dọc theo lớp lại phụ thuộc thời gian, do đó nồng độ cấu tử A trong pha liên tục sẽ là một hàm của không gian và thời gian, nghĩa là $C_{A,F} = f(t, z)$. Đây là trường hợp khá điển hình của các thiết bị tái sinh xúc tác (đốt lớp than bám trên hạt xúc tác), thiết bị trao

đổi ion,..., các thiết bị hấp phụ khí hoặc là hấp phụ các chất tan trong dung dịch chất lỏng bằng than hoạt tính dạng hạt.

Chẳng hạn có phản ứng:



xảy ra đẳng nhiệt trong thiết bị có lớp phần tử chất rắn đứng yên. Nếu như trong dòng chuyển động của pha liên tục không tồn tại quá trình khuếch tán ngược (dòng theo mô hình đẩy lý tưởng không ổn định). Gọi $(r_{\text{eff}})_{v_R}$ là vận tốc hiệu dụng của phản ứng hoá học trong một đơn vị thể tích lớp các phần tử chất rắn, đồng thời phải chú ý rằng dòng của pha liên tục trong thiết bị chỉ tồn tại trong không gian tự do ε của lớp chất rắn; Cho nên cân bằng chất cho hệ phản ứng không thay đổi thể tích sẽ là:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{A,F}}{\partial t} = -\omega \frac{\partial C_{A,F}}{\partial t} - (r_{\text{eff}})_{v_R} \quad (7.34)$$

Ở đây $\omega = \frac{\dot{V}}{q}$ vận tốc dài trung bình của pha khí trong thiết bị phản ứng rỗng.

Ứng dụng mô hình “nhân chất rắn có lớp vỏ bọc” và tương ứng với số phần tử rắn trong một đơn vị thể tích như ở phương trình (7.15), ta có vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính theo 1 đơn vị thể tích lớp các phần tử rắn khi phản ứng là không thuận nghịch:

$$(r_{\text{eff}})_{v_R} = \frac{3(1-\varepsilon)R_K^2 \cdot k_s C_{A,F}}{R_s^3 \left[1 + \frac{k_s}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_s} \right)^2 + \frac{k_s \cdot R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_s} \right) \right]} \quad (7.35)$$

Do đó cân bằng chất (7.34) có dạng:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{A,F}}{\partial t} = -\omega \frac{\partial C_{A,F}}{\partial t} - \frac{3(1-\varepsilon)R_K^2 \cdot k_s C_{A,F}}{R_s^3 \left[1 + \frac{k_s}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_s} \right)^2 + \frac{k_s \cdot R_K}{D_e} \left(1 - \frac{R_K}{R_s} \right) \right]} \quad (7.36)$$

Rõ ràng phương trình (7.36) còn chứa đại lượng R_K - bán kính của phần tử nhân chất rắn chưa phản ứng, và là một hàm số của thời gian (phương trình 7.19), cho nên nghiệm của bài toán là nghiệm chung của hệ phương trình vi phân (7.19) và (7.36), cho ta các tương quan hàm số:

$$C_{A,F} = f(t, z) \text{ cũng như}$$

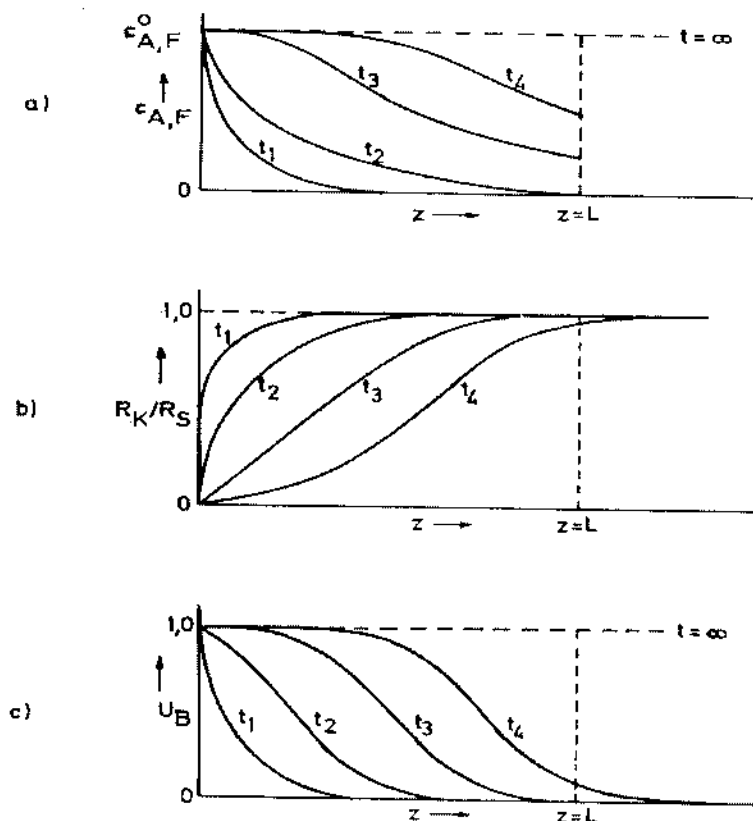
$$R_K = f(t, z).$$

Điều kiện biên của hệ (7.19), (7.36) là:

$$C_{A,F} = C'_{A,F} \text{ tại } z = 0 \quad t \geq 0. \quad (7.37a)$$

$$R_K = R_S \quad \text{tại } t = 0 \quad z \geq 0. \quad (7.37b)$$

Việc giải hệ thống phương trình (7.19), (7.36) chỉ có thể bằng phương pháp số và nghiệm của nó có dạng $C_{A,F} = f(t,z)$, $R_K = f(t,z)$ như ở hình 7.4.



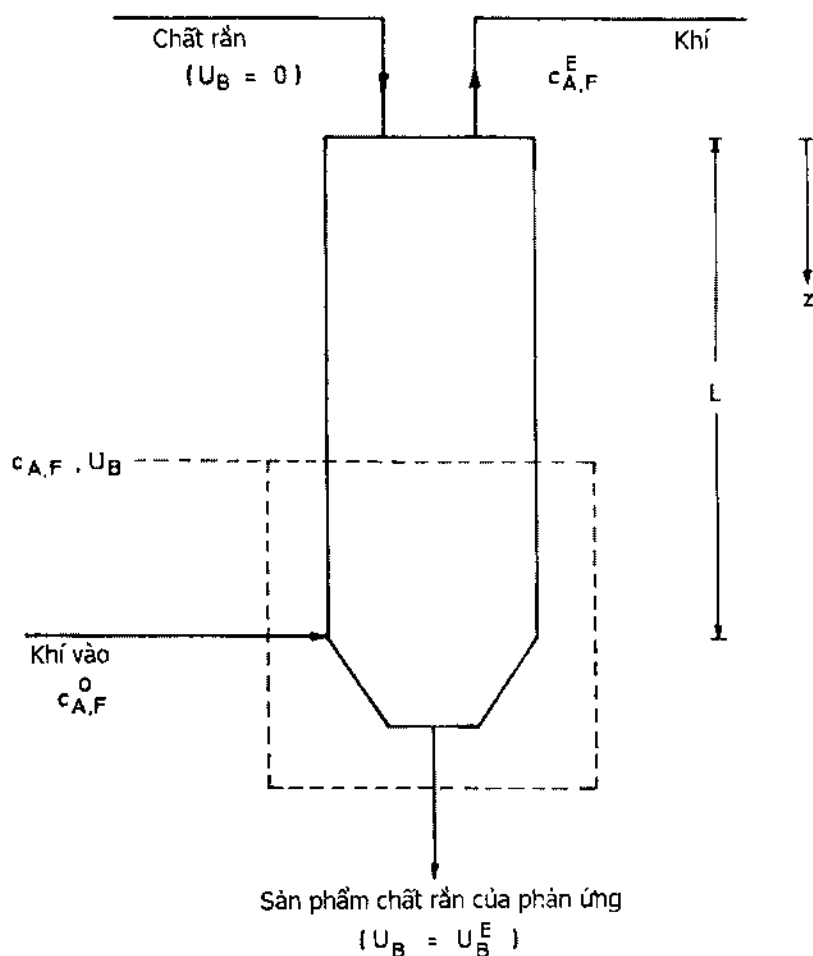
Hình 7.4: Tiến trình theo thời gian và không gian của phản ứng bậc nhất, đẳng tích giữa dòng liên tục và chất rắn trong một thiết bị phản ứng lớp tĩnh.

Độ chuyển hoá của cấu tử chất rắn chất rắn B, (U_B) được tính bằng phương trình (7.21) thông qua sử dụng kết quả $R_K = f(t,z)$ nhờ phương trình (7.21), (các đường cong hình c).

Cũng cần phải chú ý rằng phương trình (7.36) sẽ không tồn tại nếu như $C_{A,F}$ không phụ thuộc không gian và thời gian, khi đó chỉ còn lại phương trình (7.19) và nghiệm của nó chính là phương trình (7.20).

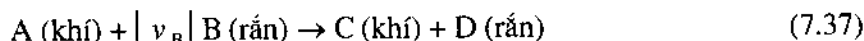
b. Với thiết bị có lớp chất rắn chuyển động

Ta xét một trường hợp thiết bị phản ứng như sơ đồ hình 7.5, trong đó các phần tử chất phản ứng rắn liên tục đi xuống nhờ trọng lực và pha liên tục có thành phần thay đổi theo chiều cao thiết bị đi ngược chiều với dòng chất rắn. Trong thực tiễn, đây là điển hình của các lò cao luyện gang, lò nung vôi,... Việc mô tả và do đó tính toán các thiết bị như vậy sẽ là đơn giản nếu như cả pha rắn và pha liên tục đều chuyển động theo cấu trúc dòng kiểu “đẩy lý tưởng” nghĩa là trong dòng chất rắn chuyển động và dòng pha liên tục, không tồn tại quá trình khuấy trộn ngược.



Hình 7.5: Thiết bị phản ứng có lớp chất rắn chuyển động ngược chiều với dòng khí.

Xét phản ứng:



Và quá trình phản ứng tương ứng với mô hình “ nhân chất rắn có lớp vỏ bọc” đã trình bày ở trên, do đó sự thay đổi bán kính nhân chất rắn R_K theo thời gian phản ứng (thời gian lưu) được mô tả bằng phương trình (7.19). Nếu như trong dòng chuyển động của các phần tử chất rắn không tồn tại khuấy trộn ngược thì thời gian lưu của chúng trong thiết bị sẽ là:

$$t = \tau = \frac{(1 - \epsilon) \rho_B \cdot q \cdot z}{\dot{m}_B} \quad (7.38)$$

trong đó:

ϵ : độ xốp của lớp các phần tử rắn;

ρ_B : khối lượng riêng biểu kiến của chất phản ứng rắn B $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$;

q : tiết diện ngang của thiết bị $[\text{m}^2]$;

$\dot{m}_B$: dòng khối lượng cấu tử B được cung cấp $\left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]$;

z : toạ độ không gian được tính từ đầu ($z = 0$) cho đến cuối của thiết bị ($z = L$).

Vì phân phương trình (7.38):

$$dt = \frac{(1-\varepsilon)\rho_B \cdot q}{\dot{m}_B} dz \quad (7.38a)$$

Thế phương trình (7.38a) vào phương trình (7.19) ta thu được sự thay đổi bán kính nhân chất rắn R_K theo toạ độ z :

$$\frac{dR_K}{dz} = \frac{(1-\varepsilon)|v_B| M_B \cdot k_s \cdot q \cdot C_{A,F}}{\dot{m}_B \left[1 + \frac{k_s}{\beta} \left(\frac{R_K}{R_s} \right)^2 + \frac{k_s \cdot R_K}{De} \left(1 - \frac{R_K}{R_s} \right) \right]} \quad (7.39)$$

Bán kính nhân chất rắn chưa phản ứng R_K cũng có thể biểu diễn bằng phương trình (7.21) ở trên, thông qua độ chuyển hoá U_B . Do đó từ phương trình (7.39) ta có:

$$\frac{dU_B}{dz} = \frac{3(1-\varepsilon)|v_B| M_B \cdot k_s \cdot q \cdot C_{A,F} (1-U_B)^{2/3}}{R_s \dot{m}_B \left\{ 1 + \frac{k_s}{\beta} (1-U_B)^{2/3} + \frac{k_s \cdot R_K}{De} \left[(1 - (1-U_B)^{1/3}) \right] \right\}} \quad (7.40)$$

Rõ ràng để giải phương trình (7.40) phải có quan hệ tường minh giữa nồng độ chất phản ứng khí trong dòng pha liên tục $C_{A,F}$ với độ chuyển hoá chất rắn U_B . Quan hệ đó chúng ta thu được bằng lập cân bằng chất, thường là cho một miền cuối cùng của thiết bị phản ứng (đầu ra của sản phẩm rắn đã chuyển hoá một phần hoặc chuyển hoá hoàn toàn và một tiết diện bất kỳ – xem hình 7.5) Như đã trình bày, chẳng hạn với phản ứng (7.33), ta có cân bằng chất:

$$V(C_{A,F}^o - C_{A,F}) = \frac{\dot{m}_B^o}{|v_B| M_B} (U_B^E - U_B) \quad (7.41)$$

và:

$$C_{A,F} = C_{A,F}^o - \frac{\dot{m}_B^o}{V|v_B| M_B} (U_B^E - U_B) \quad (7.42)$$

ở đây:

$\dot{m}_B^o$: là dòng khối lượng cấu tử phản ứng rắn ở đầu nạp chất rắn vào thiết bị.

Đem thế phương trình (7.42) vào phương trình (7.40) rồi tích phân biểu thức nhận được bắt đầu từ $U_B = 0$ ứng với $z = 0$ để thu được một độ chuyển hoá U_B cần thiết.

Nếu như muốn tính độ chuyển hoá cuối cùng U_B^E ứng với một chiều dài L nhất định của thiết bị phản ứng, buộc phải dùng một phép thử bằng cách cho U_B^E một giá trị nào đó rồi tính U_B theo chiều cao z , bởi vì từ phương trình (7.42) đại lượng U_B^E đã cố định. Nếu như kết quả các phép tính thử U_B theo z mà thu được U_B^E trùng khớp với giá trị U_B^E đã chọn thì giá trị đã chọn là đúng. Ngược lại ta phải giả thiết một lần nữa, rồi lặp lại các phép tính. Trường hợp đòi hỏi phải đạt một độ chuyển hoá cuối cùng nhất định nào đó và từ đó phải tìm ra một chiều dài vùng phản ứng tương ứng, quá trình tính toán không cần thiết phải thông qua phép tính thử. Trường hợp U_B^E đã cho hoặc đã tính được, nồng độ chất khí phản ứng trong pha liên tục ra khỏi thiết bị $C_{A,F}^E$ có thể tính được ngay từ phương trình (7.42) bằng cách cho $U_B = 0$.

Cũng phải nói thêm rằng nếu như cấu trúc dòng của pha liên tục và pha phân tán (chất rắn) trong thiết bị phản ứng không tuân thủ giả thiết trên (dòng chảy lý tưởng) thì bài toán vẫn có thể giải quyết được bằng phương pháp đã trình bày, nhưng ở đây phải chú ý đến ảnh hưởng của phân bố thời gian lưu.

Chương 8

CÁC QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC GIỮA HAI LƯU THỂ

I. KHÁI NIỆM CHUNG

Các phản ứng giữa hai lưu thể và do đó các thiết bị để tiến hành các phản ứng đó ngày nay còn được sử dụng rất nhiều trong thực tế, đặc biệt trong các hệ phản ứng sinh hoá, trong kỹ thuật xử lý nước thải, khí thải. Bảng 8-1 dưới đây liệt kê một số quá trình phổ biến.

Bảng 8-1 : Một số ví dụ về các quá trình phản ứng giữa 2 lưu thể

Hệ phản ứng	Ví dụ	Thiết bị phản ứng
<u>Khí - lỏng</u>		
Oxy hóa	Ethen $\rightarrow$ Acetaldehyd	Tháp sục bọt
	p-xylen $\rightarrow$ Acid terephthalic	Tháp sục bọt
	Propen $\rightarrow$ Epoxyd	Tháp sục bọt
	Xử lý nước thải	Thiết bị phản ứng sục khí tuần hoàn
Chlore hoá	Parafin	Tháp sục bọt
	Ethen	Tháp sục bọt
	Benzen và dẫn xuất của benzen	Tháp đệm
Hydro hoá	Than	Tháp sục bọt
Alkyl hoá	Benzen và ethen	Tháp sục bọt
Hấp thụ có phản ứng hoá học	Sx HNO_3	Tháp đĩa
	Sx H_2SO_4	Tháp đệm
	Xử lý CO_2 và H_2S từ khí thải	Tháp đệm
<u>Lỏng - lỏng</u>		
Trích ly	Trích ly muối kim loại	Tháp đĩa – xung
	Trích ly axit acetic	Tháp đĩa mạch động

Sản xuất các sản phẩm thể hợp chất thơm

Nitro hoá hợp chất thơm

Dây thiết bị khuấy lý tưởng

Sulfo hoá alkylbenzen

Thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn, dây thiết bị khuấy lý tưởng

Khác:

Furfurol từ dung dịch chiết xylose

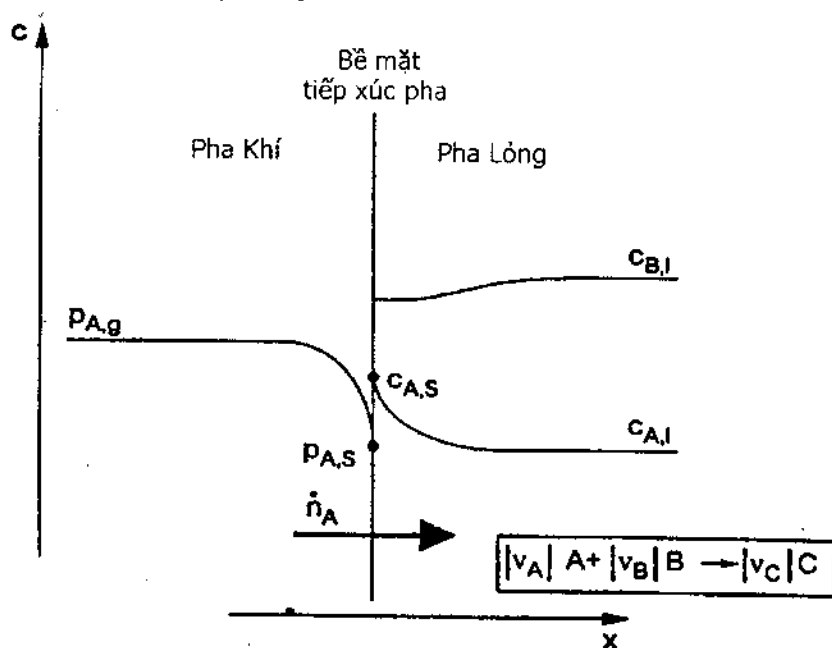
Thiết bị khuấy lý tưởng gián đoạn

Xà phòng hoá và thủy phân ester

Tháp phun

Trong bảng trên cũng cho thấy rằng, quan trọng nhất, phổ biến nhất là thiết bị để tiến hành các hệ phản ứng giữa *một pha khí và một pha lỏng*. Đó cũng là một lý do quan trọng giải thích tại sao trọng tâm của chương này là bàn về hệ phản ứng khí - lỏng đó. Ngoài ra cũng cần phải kể đến những lý do khác về trọng tâm của chương này còn là:

- a) Pha II nên là pha lỏng, vì trạng thái tổ hợp của chúng có thể chọn tự do. Pha còn lại (pha I) nên chọn là pha khí, vì trạng thái tổ hợp của chúng chỉ có ý nghĩa khi động lực dòng chảy của pha II ảnh hưởng lớn lên tiến trình xảy ra của quá trình. Nhiều nghiên cứu thực tế đã cho thấy rằng, động lực dòng chảy của pha II không mấy ảnh hưởng lên tiến trình chung của quá trình.



Hình 8-1: Các quan hệ trên bề mặt tiếp xúc pha (TXP).

- b) Hệ khí- lỏng dễ hình dung hơn trong cách trình bày.

c) Việc chuyển vấn đề từ một hệ khí - lỏng cho hệ phản ứng lỏng - lỏng là không khó khăn, khi các nguyên liệu (chất phản ứng) hoà tan được vào một trong các pha lỏng. Có

điều, trở lực vận tải trong nội bộ pha thứ nhất ở trường hợp này sẽ lớn hơn rất nhiều ở trường hợp khí – lỏng.

Như mô tả giản đơn trên hình 8-1, ta có một hệ phản ứng hoá học giữa các cấu tử nằm trong 2 pha liên tục khác nhau, trong đó phản ứng hoá học về nguyên tắc phải xảy ra trong lòng pha lỏng. Như vậy để cho phản ứng tiến hành được, chất phản ứng phải được vận tải từ trong dòng khí đến bề mặt tiếp xúc pha và qua bề mặt tiếp xúc vào trong lòng pha lỏng. Song song với quá trình vận tải đó là phản ứng hoá học trong lòng pha lỏng.

Số các giai đoạn liên tiếp của quá trình phản ứng giữa 2 lưu thể là ít hơn so với số các giai đoạn trong hệ dị thể khí- rắn. Tuy vậy ở đây, mấu chốt vẫn là nghiên cứu mô tả, tính toán ảnh hưởng của các quá trình vận tải lên tiến trình của phản ứng hoá học, tương tự như với quá trình giữa pha rắn và pha liên tục.

II. SỰ KẾT HỢP GIỮA CHUYỂN KHỐI VÀ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Mô tả toán học một quá trình tổng thể của hệ phản ứng giữa một pha khí và một pha lỏng suy cho cùng là thiết kế, tính toán ra các thiết bị phản ứng từ những số liệu đã biết (hoặc đã tìm được) về hệ vật liệu hoặc về quá trình xảy ra trong hệ. Thông thường, các đặc trưng đó (về vật liệu hay về quá trình) được xác định bằng những *thí nghiệm đơn giản nhất có thể được*. Từ đó cho thấy rằng để mô tả một hệ cũng có thể bằng những mô hình toán học phức hợp hoặc cũng có thể không mô tả được.

Vấn đề là phải tìm được những mô hình đơn giản mà bằng chính nó có thể ước định được những thông số công nghệ cần thiết cũng như tính toán được những kích thước cơ bản của thiết bị nhằm đạt được độ chuyển hoá tối ưu, đạt được hiệu suất cực đại và làm cho việc thiết kế triển khai công nghiệp các quá trình đó trên cơ sở các kết quả thí nghiệm cũng được dễ dàng hơn.

Để xây dựng mô tả toán học đó, trước hết phải nghiên cứu động học vĩ mô (macrokinetic) của các quá trình xảy ra trong hệ, rồi tổng hợp chúng lại. Ở đây, có thể thấy được, đó là quá trình cấp khối qua lớp tiếp xúc giữa 2 pha, có hoặc không kèm theo phản ứng hoá học.

Ta lần lượt xét cụ thể các quá trình đó.

2.1. Hấp thụ vật lý

Quá trình hấp thụ không kèm theo phản ứng hoá học cũng chính là quá trình hấp thụ mà mọi người đã quen thuộc trong môn học “ Các quá trình và thiết bị cơ bản của ngành công nghệ hoá học” mà ta quen gọi là “Hoá công”. Có điều ở đây, xem xét quá trình đó trên cơ sở cân bằng chất tổng quát và chính quan sát này sẽ là bước mở đầu cho vấn đề chúng ta sẽ nghiên cứu trong toàn bộ chương này. Mật độ dòng vận tải cấu tử i từ pha khí đến bề mặt

phân chia pha, rồi từ đó vào trong lòng pha lỏng được mô tả bởi các biểu thức sau (xem hình 8-2).

$$J_{i,l} = \beta_l (C_{i,s} - C_{i,l}) \quad (8.1.a)$$

$$J_{i,g} = \frac{\beta_g}{RT} (p_{i,g} - p_{i,s}) \quad (8.1.b)$$

Khi quá trình đạt trạng thái ổn định, phải có:

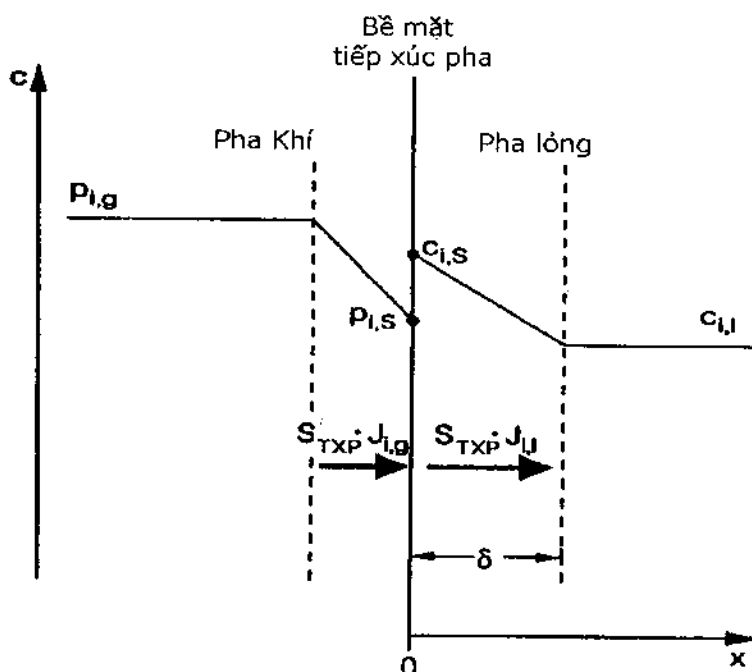
$J_{i,l} = J_{i,g} = J_i$, mặt khác theo định luật Henry cho hệ cân bằng giữa pha khí và pha lỏng thì:

$$p_{i,s} = H_i \cdot C_{i,s} \quad (8.1.c)$$

cho nên:

$$J_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_l} + \frac{1}{\beta_g} + \frac{RT}{H_i}} \left(\frac{p_{i,g}}{H_i} - C_{i,l} \right) \quad (8.2)$$

Phương trình (8.2) mô tả một cách hình thức quá trình hấp thụ tổng thể một chất khí trong một chất lỏng mà không quan tâm đến sự tồn tại của trở lực vận tải trong màng chất lỏng.



Hình 8-2: Sơ đồ mô tả nguyên lý màng kép.

Việc mô tả tường minh các hệ số chuyển khối β_l và β_g chỉ có thể thông qua tính toán tương quan giữa quá trình khuếch tán và đối lưu, nhưng sự kết hợp đó giữa khuếch tán phân tử và đối lưu rất phức tạp, không thể mô tả một cách chi tiết, cho nên ở đây cần tìm ra một

biện pháp giản đơn nhất đi đến một mô tả gần đúng có thể chấp nhận được. Để làm điều đó, được sử dụng nhiều nhất là *mô hình dòng động lực*, nó chẳng những chú ý đến sự chuyển động của cả 2 pha mà còn đề cập đến cả quá trình khuếch tán tại bề mặt tiếp xúc giữa các pha đó, và sử dụng mô hình này, người ta phải xác định một số lượng ít nhất các thông số mô hình.

Áp dụng phương trình cân bằng chất tổng quát cho 1 pha (dĩ nhiên với pha kia cũng tương tự) và chú ý rằng ở đây không có phản ứng hoá học xảy ra, nghĩa là $\sum v_{ij} \cdot r_j = 0$, ta có:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial(C_i \omega_x)}{\partial x} - \frac{\partial(C_i \omega_y)}{\partial y} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad (8.3)$$

Cả hệ toạ độ đang xét (bề mặt phân chia- tiếp xúc giữa hai pha) chuyển động trong không gian của thiết bị với vận tốc không đổi. Như vậy dòng đối lưu trong pha phải triệt tiêu (nghĩa là $\omega_x = \omega_y = 0$). Nếu xem rằng quá trình khuếch tán song song với dòng chảy có thể bỏ qua, thì phương trình (8.3) trở thành biểu thức định luật Fick II:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (8.4)$$

Về nguyên lý, phương trình này chỉ sử dụng cho các bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha là phẳng, nhưng cũng có thể vận dụng cho trường hợp sục bọt (bong bóng) hay bề mặt tiếp xúc của các giọt chất lỏng trong dòng khí.

Nghiệm của mô hình (8.4) cho ta phân bố nồng độ cấu tử i giữa bề mặt tiếp xúc của các pha và dòng cơ bản được khuấy trộn mãnh liệt của pha đang xét. Sự khác nhau của các mô tả cụ thể quá trình tổng thể, được phân biệt nhau bởi quan niệm về quá trình cụ thể ở lớp tiếp xúc giữa 2 pha. Sau đây ta xét hai trường hợp:

Lý thuyết màng kép (hai màng)

Lý thuyết này do Lewis và Whitman đưa ra, họ cho rằng giữa bề mặt tiếp xúc pha và dòng cơ bản của pha tồn tại một lớp màng không chuyển động (xem hình 8.2), và trong lớp màng đó hoàn toàn chỉ có khuếch tán phân tử. Khi qua trình đạt trạng thái ổn định:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (8.5)$$

do đó:
$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0 \quad (8.6)$$

Điều kiện biên của bài toán được thiết lập trên cơ sở xem nồng độ của cấu tử i tại trong lòng pha đang xét $C_{i,l}$ là hằng và tại bề mặt tiếp xúc pha, nồng độ cấu tử đó được xác định thông qua việc xác lập cân bằng pha, nghĩa là:

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad C_i = C_{i,s} \\ x = \delta & \quad C_i = C_{i,l} \end{aligned} \quad (8.7)$$

Bây giờ phương trình có thể giải được dễ dàng và ta thu được phân bố nồng độ là một hàm tuyến tính:

$$C_i(x).D_i = -D_i \frac{(C_{i,s} - C_{i,l})}{\delta} x + D_i C_{i,s} \quad (8.8)$$

Lấy đạo hàm bậc nhất cả hai vế của đẳng thức này ta có:

$$D_i \frac{dC_i}{dx} + \frac{D_i}{\delta} (C_{i,s} - C_{i,l}) = 0 \quad (8.9)$$

rõ ràng số hạng thứ nhất của phương trình (8.9) như là định luật Fick 1, ta có phương trình để tính mật độ dòng của cấu tử thứ i trong lớp tiếp xúc pha như sau:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} (C_{i,s} - C_{i,l}) \quad (8.10)$$

Đem so sánh phương trình (8.10) và phương trình (8.11) rõ ràng có:

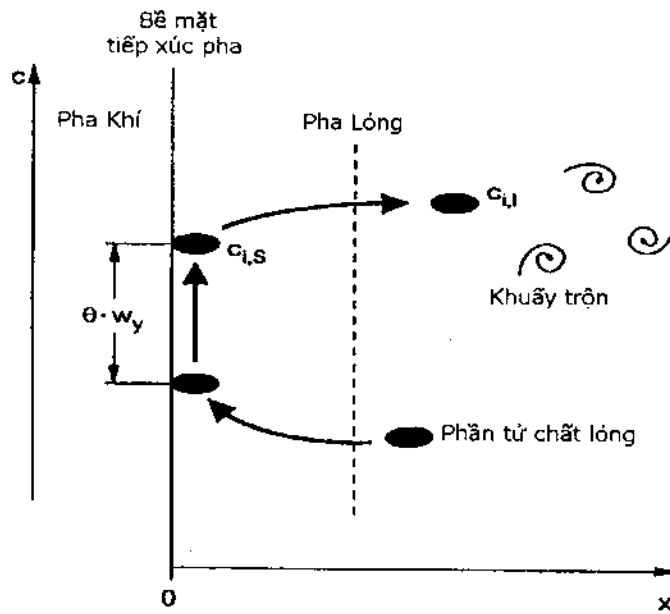
$$\beta = \frac{D_i}{\delta} \quad (8.11)$$

Nghĩa là hệ số chuyển khối β tỷ lệ thuận với hệ số khuếch tán phân tử, còn chiều dày của lớp màng δ là thông số của mô hình.

Lý thuyết màng kép (hai màng) mô tả quá trình vận tải chất ở đây như là một quá trình khuếch tán ổn định qua lớp màng không chuyển động (hay là chuyển động dòng – laminar). Trong thực tế, trạng thái của lớp màng ở bề mặt tiếp xúc còn bị ảnh hưởng rất nhiều bởi dòng đối lưu, do đó quá trình vận tải qua lớp màng đó là quá trình không ổn định như được trình bày trong lý thuyết dưới đây.

Lý thuyết “đổi mới” lớp bề mặt tiếp xúc (hay còn gọi là lý thuyết thấm ướt)

Theo lý thuyết này, nhờ những dòng xoáy khuấy trộn trong pha lỏng mà các phân tử chất lỏng ở bề mặt tiếp xúc giữa các pha luôn luôn được đổi mới. Pha chuyển động sẽ cọ xát và tạo nên dòng xoáy trên bề mặt tiếp xúc pha. Từ trong lòng pha cơ bản (chẳng hạn pha lỏng) một phân tử thể tích mới sẽ chuyển động đến bề mặt tiếp xúc, chỉ lưu lại ở đó một thời gian nhất định (thời gian lưu) và tiếp xúc với pha kia. Trong khoảng thời gian đó, phân tử thể tích đó cũng hấp thụ cũng như nhả hấp thụ thông qua một quá trình khuếch tán không ổn định, sau đó nó lại vượt qua bề mặt tiếp xúc pha và vận chuyển trở lại vào trong lòng pha cơ bản của nó (hình 8.3).



Hình 8-3: Sơ đồ mô tả lý thuyết “đổi mới” bề mặt tiếp xúc.

Đây là một quá trình không ổn định được mô tả bằng phương trình cân bằng đã có (phương trình 8.4).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (8.4)$$

trong phương trình này t là biến thiên thời gian và chính là thời gian kể từ khi phân tử thể tích chất lỏng đã được chuyển đến bề mặt tiếp xúc. Loại phương trình vật lý toán như thế này không có nghiệm giải tích.

Xuất phát từ cơ sở lý thuyết này Higbie và Danckwert đã xây dựng các mô hình tính toán. Sự khác nhau giữa mô hình của 2 tác giả này là ở chỗ, Higbie xem thời gian lưu tại bề mặt tiếp xúc pha θ là một hằng đối với tất cả mọi phân tử thể tích. Danckwerts lại kể đến hàm phân bố thời gian lưu $E(\theta)$. Trong cả 2 mô hình, hệ số chuyển khối β đều tỷ lệ thuận với căn bậc hai của hệ số khuếch tán phân tử. Cụ thể là:

$$\text{Higbie:} \quad \beta = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi \theta}} \quad (8.12)$$

Với thời gian lưu θ như là một thông số mô hình

$$\text{Danckwerts:} \quad \beta = \sqrt{\frac{D_i}{\pi}} \cdot \int_0^\infty \frac{E(\theta)}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (8.13)$$

ở đây hàm phân bố thời gian lưu $E(\theta)$ là thông số mô hình.

Ưu điểm của các mô hình này là ở chỗ, thông số mô hình là duy nhất và chỉ phụ thuộc vào động lực học dòng chảy và mô tả chính trạng thái vận tốc của dòng. Khi biết thông số mô hình và hệ số khuếch tán phân tử thì hệ số chuyển khối trong trường hợp quá trình vận tải thuần túy có thể tính được cho trạng thái dòng chảy nhất định.

Đại lượng tính được này rất quan trọng khi so sánh với quá trình vận tải có kèm theo phản ứng hoá học.

Thực nghiệm đã cho thấy rằng, sự phụ thuộc toán học giữa hệ số chuyển khối và hệ số khuếch tán phân tử như sau:

$$\beta \approx D_1^p \quad \text{với} \quad \frac{1}{2} \leq p \leq \frac{2}{3} \quad (8.14)$$

Từ kết quả này cũng cho thấy rằng, lý thuyết màng kép không phù hợp với kết quả thực nghiệm, nhưng trong thực tế tính toán, lý thuyết màng kép vẫn được sử dụng, vì mô hình tính toán theo lý thuyết này giản đơn nhất, trong khi theo các lý thuyết khác lại quá phức tạp.

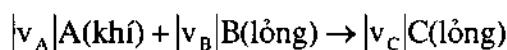
2.2. Quá trình hấp thụ kèm theo phản ứng hoá học

Trong phần này ta xem xét ảnh hưởng của phản ứng hoá học lên quá trình vận tải chất trong trường hợp hệ đẳng nhiệt như thế nào. Với hệ phản ứng hoá học giữa một pha khí và một pha lỏng có 2 trường hợp giới hạn:

Trường hợp thứ nhất: Phản ứng hoá học xảy ra trong lòng pha lỏng (nghĩa là phản ứng rất chậm). Do đó trên thực tế, quá trình vận tải có thể tách biệt như là một quá trình xảy ra trước nối tiếp với phản ứng hoá học.

Trường hợp thứ hai: Phản ứng hoá học xảy ra chủ yếu ngay trên mặt biên của pha lỏng. Khi đó quá trình vận tải và phản ứng hoá học xảy ra song song.

Chẳng hạn có phản ứng không nghịch:



Cấu tử B dư rất nhiều và ở trong pha lỏng, như vậy có thể xem đây là một phản ứng giả bậc nhất đối với cấu tử A đã được hấp thụ từ pha khí vào pha lỏng. Vận tốc hiệu dụng của phản ứng tính cho một đơn vị thể tích không gian phản ứng sẽ là:

$$r_{V_R} = k_{V_R} \cdot C_A \cdot C_B = k'_{V_R} \cdot C_A \quad (8.15)$$

Chất phản ứng B cũng như sản phẩm C phải có áp suất hơi thấp để có thể bỏ qua được nồng độ của chúng trong pha khí. Như vậy chỉ cần lập và giải phương trình cân bằng chất với cấu tử A trong pha lỏng.

Vận dụng lý thuyết màng kép cho quá trình vận tải, ta xét và tính toán cho các trường hợp đã nêu ở trên.

2.2.1. Trường hợp thứ nhất

Rõ ràng ở trường hợp này, trước hết cấu tử phản ứng trong pha khí phải được vận tải vào pha lỏng, chỉ khi đó phản ứng mới tiến hành được. Phương trình cân bằng do đó có dạng:

$$\beta_l(C_{A,S} - C_{A,l})(S_{TXP})_{V_R} = |v_A|k'_{V_R} \cdot C_{A,l} \quad (8.16)$$

trong đó $(S_{TXP})_{V_R}$ là bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha tính cho một đơn vị thể tích không gian phản ứng. Ta có từ phương trình (8.16):

$$C_{A,l} = \frac{\beta_l(S_{TXP})_{V_R}}{|v_A|k'_{V_R} + \beta_l(S_{TXP})_{V_R}} \cdot C_{A,S} \quad (8.17)$$

Do đó, vận tốc phản ứng hiệu dụng tính cho một đơn vị thể tích không gian phản ứng phụ thuộc vào nồng độ cân bằng hấp thụ của cấu tử A theo phương trình:

$$(r_{eff})_{V_R} = \frac{1}{\frac{1}{|v_A|k'_{V_R}} + \frac{1}{\beta_l(S_{TXP})_{V_R}}} \cdot C_{A,S} = \frac{C_{A,S}}{W_R + W_D} \quad (8.18)$$

và hoàn toàn tương tự như vận tốc phản ứng của một hệ xúc tác dị thể với chất xúc tác không xốp (chương 5). Sự khác nhau chỉ còn là ở chỗ, ở đây nồng độ của cấu tử A là nồng độ ngay trên bề mặt tiếp xúc pha chứ không phải là nồng độ cấu tử A trong lòng pha khí.

Đại lượng $C_{A,S}$ có thể được mô tả thông qua áp suất riêng phần $p_{A,S}$ ở trạng thái cân bằng hấp thụ, khi trở lực vận tải về phía pha khí có thể bỏ qua (nghĩa là $\beta_k \gg \beta_l$) và do đó: $p_{A,S} = p_{A,g}$. Nếu như quá trình hấp thụ tuân theo định luật Henry thì:

$$C_{A,S} = \frac{p_{A,S}}{H_A} = \frac{p_{A,g}}{H_A} \quad (8.19)$$

Trường hợp không thể bỏ qua trở lực vận tải về phía pha khí, $C_{A,S}$ được tính bằng phương trình (8.1) và thông qua vận dụng định luật Henry:

$$C_{A,S} = \frac{\frac{\beta_g}{RT} \cdot p_{A,g} + \beta_l \cdot C_{A,l}}{\beta_l + \frac{\beta_g}{RT} \cdot H_A} \quad (8.20)$$

Trong nghiên cứu thực nghiệm hệ phản ứng giữa pha khí và pha lỏng, cần phải biết được sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng hiệu dụng vào nồng độ của cấu tử phản ứng trong pha lỏng và áp suất riêng phần trong pha khí, vì chỉ có 2 đại lượng này là đo được. Trong nghiên cứu, do đó người ta quan tâm đến các đặc trưng vật chất và các thông số công nghệ.

Nếu như vận tốc hiệu dụng cần phải biết để tính toán thiết bị phản ứng, thì nồng độ cấu tử trong pha lỏng phải xem như là đại lượng chưa biết. Đại lượng duy nhất liên quan đến

nồng độ mà ta có thể biết, đó chỉ có thể là áp suất riêng phần của cấu tử ở trong pha khí. Vậy vận tốc hiệu dụng của phản ứng phụ thuộc hàm số như thế nào vào áp suất riêng phần $p_{A,g}$ đó, ta trình bày gọn như sau:

Chẳng hạn từ thực nghiệm cho thấy hệ số chuyển khối khi hấp thụ có kèm theo phản ứng hoá học β' đúng bằng hệ số chuyển khối trong trường hợp hấp phụ vật lý thuần túy β_F , khi đó chúng ta lại có phương trình (8.20) cũng như phương trình (8.19) đã nêu trên để tính nồng độ cấu tử chất khí bị hấp phụ trên bề mặt tiếp xúc pha $C_{A,S}$. Thế các phương trình đó trong các trường hợp tương ứng vào phương trình (8.17) ta có biểu thức mô tả sự phụ thuộc của nồng độ cấu tử chất khí bị hấp thụ trong lòng pha lỏng $C_{A,l}$ như là một hàm của duy nhất biến $p_{A,g}$ (áp suất riêng phần của cấu tử đó trong pha khí). Nồng độ trong pha lỏng đó của cấu tử $C_{A,l}$ được dùng trong mô tả động học theo các mô hình dạng hàm lũy thừa.

Trong vận dụng thực tế, một vấn đề rất quan trọng đặt ra là có thể xem quá trình theo kiểu nào: Đơn giản như trường hợp 1 đã nêu (hấp thụ và phản ứng hoá học) như là những quá trình nối tiếp với phản ứng hoá học là rất chậm, hay phải xem xét quá trình với những hình dung tổng hợp, phức tạp hơn?

Để giải quyết vấn đề này, người ta đã đưa ra một tiêu chuẩn đơn giản: Khi thời gian khuếch tán tương đương t_D rất nhỏ hơn thời gian phản ứng tương đương t_R thì có thể bỏ qua phản ứng hoá học trong phạm vi lớp tiếp xúc giữa các pha:

$$t_D = \frac{\delta^2}{D_A} \ll t_R = \frac{C_{A,S} - C_{A,l}}{|v_A| \cdot r_{v_R}} \quad (8.21)$$

Các biểu thức tính toán thời gian tương đương ở trên tất nhiên chỉ đúng cho trường hợp phản ứng hoá học giả bậc nhất và dựa trên cơ sở lý thuyết màng kép như đã trình bày. Cũng cần phải chú ý rằng vận tốc hiệu dụng r_{v_R} phải được xây dựng (thiết lập) bởi chênh lệch nồng độ ($C_{A,S} - C_{A,l}$) và chiều dày lớp biên δ là thông số mô hình trong trường hợp hấp thụ vật lý thuần túy. Có thể viết tiêu chuẩn đó dưới dạng:

$$\frac{D_A}{\beta_l^2} \ll \frac{1}{k'_{v_R}} \quad (8.22)$$

Trường hợp chung, cũng có thể ước đoán miền xảy ra của quá trình thông qua chuẩn số Hatta với $Ha < 0,3$, bởi vì trường hợp thứ nhất ở trên cũng chỉ là trường hợp đặc biệt của trường hợp chung (so sánh với trường hợp 2).

2.2.2. Trường hợp thứ 2

Phản ứng hoá học và vận tải chất giữa các pha xảy ra song song. Cho nên cân bằng chất đơn giản như trường hợp 1 là không thể. Khi đó trong phương trình cân bằng chất tổng quát như đã thoả thuận ở trên là không có số hạng đặc trưng cho vận tải đối lưu và bằng vận

dùng lý thuyết màng kép, số hạng đặc trưng cho sự thay đổi nồng độ tại chỗ $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ cũng không tồn tại. Do đó phương trình cân bằng chất có dạng:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} + v_A \cdot r = 0 \quad (8.23)$$

Để xét quá trình, chỉ cần lập và giải phương trình cân bằng cho cấu tử A ở lớp tiếp xúc pha vì đã giả thiết ở trên, nồng độ cấu tử B trong pha lỏng gần như không đổi và trong pha khí có thể bỏ qua. Điều kiện biên của phương trình (8.23) là:

$$x = 0 : C_A = C_{A,S} \quad (8.24)$$

$$x = \delta : C_A = C_{A,l}$$

Nghiệm tổng quát của phương trình (8.23) là:

$$C_A = C_1 \cdot e^{\lambda x} + C_2 \cdot e^{-\lambda x} \quad (8.25)$$

trong đó C_1 và C_2 là hằng số tích phân, còn λ tính theo biểu thức:

$$\lambda = \sqrt{-v_A \frac{k'_{v_R}}{D_A}} \quad (8.26)$$

Cấu tử A là chất phản ứng, do đó:

$$v_A = -|v_A|$$

Cho nên:

$$\lambda = \sqrt{|v_A| \cdot \frac{k'_{v_R}}{D_A}}$$

Gọi

$$Ha = \delta \sqrt{|v_A| \frac{k'_{v_A}}{D}}$$

một đại lượng không thứ nguyên, là chuẩn số Hatta, vận dụng lý thuyết màng kép ta có:

$$Ha = \delta \sqrt{|v_A| \frac{k'_{v_A}}{D}} \text{ theo lý thuyết màng kép thì } \beta = \frac{D_A}{\delta}$$

cho nên:

$$\begin{aligned} Ha &= \delta \sqrt{|v_A| \frac{k'_{v_A}}{D}} = \frac{D_A}{\beta} \sqrt{|v_A| \frac{k'_{v_R}}{D_A}} \\ Ha &= \frac{\sqrt{|v_A| \cdot k'_{v_R} \cdot D_A}}{\beta_l} \end{aligned} \quad (8.27)$$

Vì vậy:

$$\lambda = \sqrt{|v_A| \cdot \frac{k'_{v_R}}{D_A}} = Ha \cdot \frac{1}{\delta} \quad (8.28)$$

Chuẩn số Hatta như là một đặc số cho quá trình tổng thể, trong đó nó cho ta quan hệ giữa vận tốc phản ứng hoá học và vận tốc của quá trình vận tải chất.

Sử dụng các điều kiện biên, xác định được các hằng số tích phân:

$$\begin{aligned} C_1 &= C_{A,S} - C_2 \\ C_2 &= \frac{C_{A,S} \cdot e^{Ha} - C_{A,I}}{e^{Ha} - e^{-Ha}} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Sau một số biến đổi toán học nhất định, nghiệm cuối cùng của bài toán là biểu thức mô tả phân bố nồng độ của cấu tử bị hấp thụ trong phạm vi lớp biên tiếp xúc giữa các pha:

$$C_A = \frac{C_{A,S} \sinh\left(Ha - Ha \frac{x}{\delta}\right) + C_{A,I} \sinh\left(Ha \frac{x}{\delta}\right)}{\sinh(Ha)} \quad (8.30)$$

Để tính toán vận tốc phản ứng hiệu dụng trong một đơn vị thể tích không gian phản ứng còn phải xét thêm một bài toán cân bằng nữa. Nếu như pha lỏng được khuấy trộn tốt, nghĩa là $C_{A,I} = \text{const}$ thì trong điều kiện ổn định dòng vận tải của chất khí qua lớp biên n_A phải hoàn toàn tiêu hao do phản ứng hoá học, nghĩa là:

$$\begin{aligned} (r_{\text{eff}})_{v_R} &= \frac{\dot{n}_{A,I}|_{x=0}}{V_R} = J_{A,I}|_{x=0} \cdot \frac{S_{\text{TXP}}}{V_R} = \\ &= J_{A,I}|_{x=0} (S_{\text{TXP}})_{v_R} = -D_A (S_{\text{TXP}})_{v_R} \cdot \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0} \end{aligned} \quad (8.31)$$

Đạo hàm biểu thức (8.30) theo x , rồi cho đạo hàm đó bằng “0”, rồi thế vào (8.31), ta có vận tốc phản ứng hiệu dụng là:

$$(r_{\text{eff}})_{v_R} = \frac{D_A}{\delta} (S_{\text{TXP}})_{v_R} \cdot Ha \cdot \left(\frac{C_{A,S} \cosh(Ha) - C_{A,I}}{\sinh(Ha)} \right) \quad (8.32)$$

Sử dụng lý thuyết màng kép với $\frac{D_A}{\delta} = \beta_1$ ta có:

$$(r_{\text{eff}})_{v_R} = Ha \left(\frac{C_{A,S}}{\tanh(Ha)} - \frac{C_{A,I}}{\sinh(Ha)} \right) \beta_1 (S_{\text{TXP}})_{v_R} \quad (8.33)$$

Ở đây, nồng độ cấu tử A trên bề mặt tiếp xúc pha $C_{A,S}$ trong trường hợp đơn giản nhất, tức là bỏ qua trở lực vận tải về phía pha khí được tính thông qua cân bằng hấp thụ bằng cách thế áp suất riêng phần trong pha khí (xem trường hợp 1).

Trường hợp phải chú ý đến trở lực vận tải về phía pha khí vận tốc hiệu dụng của phản ứng trong một đơn vị thể tích phức tạp hơn và là:

$$(r_{eff})_{V_R} = (S_{TXP})_{V_R} \cdot \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \cdot \frac{P_{A,g} - \frac{C_{A,I} Ha}{\cosh(Ha)}}{\frac{RT}{\beta_g} + \frac{Ha}{\beta_l} \cdot \frac{Ha}{\tanh(Ha)}} \quad (8.34)$$

Điều lý thú ở đây là, vận tốc hiệu dụng của phản ứng hoá học phụ thuộc vào áp suất riêng phần của cấu tử A trong pha khí, cho nên trong miền $Ha < 1$ (Với những trị số của chuẩn số Hatta lớn hơn vấn đề sẽ phức tạp hơn, bởi vì hệ số chuyển khối β'_g ở phương trình kinh nghiệm (8-1) cho trường hợp quá trình có kèm theo phản ứng hoá học sẽ khác với hệ số β_g của phương trình (8-20), khi không có phản ứng hoá học) có thể tính toán quá trình như sau:

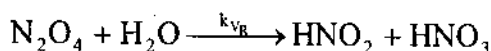
Mật độ dòng vận tải J_A một mặt có thể xác định bằng thực nghiệm theo phương trình (8-1), mặt khác cũng có thể tính bằng định luật Fick 1 (trên bề mặt tiếp xúc pha), nghĩa là:

$$J_A = \beta_l (C_{A,S} - C_{A,I}) = -D_A \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} \quad (8.35)$$

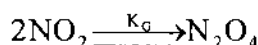
do đó gradient nồng độ trong phương trình (8.31) có thể tính được thông qua các đại lượng đặc trưng cho hệ và cho các loại vật liệu. Giải phương trình thu được, ta được quan hệ giữa nồng độ cấu tử A trên bề mặt phân chia pha $C_{A,S}$ và trong nội bộ pha lỏng $C_{A,I}$. Dem thay vào phương trình (8.20), biểu thức thu được về $C_{A,S}$ tính được $C_{A,I}$ như là một hàm của áp suất riêng phần $p_{A,g}$ của chất khí A trong pha khí. Cuối cùng, giá trị của nồng độ cấu tử A trên bề mặt tiếp xúc pha $C_{A,S}$ trong phương trình (8.30) phải được thay bằng quan hệ với nồng độ $C_{A,I}$ của cấu tử đã hấp thụ trong lòng pha lỏng đã tìm được ở trên trong tương quan với $p_{A,g}$. Bằng phương pháp đó sẽ tính được vận tốc hiệu dụng $(r_{eff})_{V_R}$ của phản ứng như là một hàm số của áp suất riêng phần $p_{A,g}$ của cấu tử phải hấp thụ A trong pha khí.

2.2.3. Ví dụ: Xử lý khói thải

Để làm sạch khói thải, chủ yếu là các hợp chất của nitơ người ta hấp thụ NO_2 bằng dung dịch amoniun sunfit $(NH_4)_2SO_3$. Sản phẩm của quá trình hấp thụ có thể dùng làm phân bón. Phản ứng hấp thụ có thể xem như tuân theo quy luật động học (microkinetik) giả bậc 1, trong đó dimer của dioxyd nitơ N_2O_4 phản ứng với nước.



Cân bằng giữa monomer và dimer của NO_2 được xác lập trong pha khí:



Do đó áp suất riêng phần tổng cộng của các cấu tử oxyd với nitơ hoá trị 4 sẽ được tính như sau:

$$p_{\text{NO}_2} = p_{\text{NO}_2}(\text{g}) + 2 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{g}) \quad (8.36)$$

Trên cơ sở động hoá học đã có, hãy xây dựng một mô tả động học hiệu dụng (macrokinetic) phụ thuộc áp suất riêng phần của NO_2 trong pha khí và xác định xem phản ứng có thể xảy ra theo quy luật động học thực (quan sát thấy) bậc mấy? Cho rằng, phía pha khí có thể bỏ qua trở lực khuếch tán và phản ứng chủ yếu xảy ra trên bề mặt phân chia pha ($H_a > 3$ – phản ứng nhanh).

Cuối cùng, hãy xây dựng mô tả mật độ dòng hiệu dụng trong dạng một hàm số của áp suất riêng phần tổng cộng p_{NO_2} .

Cho biết:

Hằng số cân bằng trong pha khí $K_G = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{Pa}^{-1}$

Hằng số động học đã được xác định bằng thực nghiệm cho mô tả động hoá học đã giả thiết ở trên

$$\frac{\sqrt{D_{\text{N}_2\text{O}_4} k_{v_r}}}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 7,4 \cdot 10^{-6} (\text{mol})(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$$

- Áp suất riêng phần tổng cộng của các khí oxyd với nitơ hoá trị 4 là $p_{\text{NO}_2} = 1000 \text{ Pa}$.

GIẢI:

a) Vấn đề bài toán nêu ra rõ ràng thuộc vào trường hợp thứ 2 đã đề cập đến ở trên, nghĩa là quá trình hấp thụ và phản ứng hoá học song song nhau.

Phương trình cân bằng chất viết cho cấu tử bị hấp thụ sẽ là (phương trình 8.23).

$$D_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{d^2 C_{\text{N}_2\text{O}_4}}{dx^2} + v_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot r_{v_r} = 0 \quad (8.37)$$

theo phương trình (8.30) với phản ứng giả bậc 1, phân bố nồng độ của cấu tử bị hấp thụ trong lớp biên sẽ là:

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4,s} \sinh\left(H_a - H_a \frac{x}{\delta_l}\right) + C_{\text{N}_2\text{O}_4,l} \sinh\left(H_a \frac{x}{\delta_l}\right)}{\sinh(H_a)} \quad (8.38)$$

Vận tốc hiệu dụng của phản ứng xuất phát từ phương trình cân bằng (8.31) sẽ là:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = \text{Ha} \left(\frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4, S}}{\tanh(\text{Ha})} - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}_4, I}}{\sinh(\text{Ha})} \right) \beta_1 (S_{\text{TXP}})_{V_R} \quad (8.39)$$

Dữ kiện của đầu bài đã cho là phản ứng nhanh ($\text{Ha} > 3$) cho nên nồng độ của cấu tử bị hấp thụ trong lòng pha lỏng sẽ bằng "0" và $\tanh(\text{Ha}) = 1$, do đó:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = \text{Ha} \cdot \beta_1 \cdot (S_{\text{TXP}})_{V_R} \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4, S} \quad (8.40)$$

Cân bằng pha có thể mô tả bằng định luật Henry, nghĩa là:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4, S} = H_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4, S}$$

và như đã cho, trở lực vận tải phía pha khí có thể bỏ qua cho nên

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4, S} = p_{\text{N}_2\text{O}_4, g} \quad \text{Vì vậy:}$$

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = \text{Ha} \cdot \frac{\beta_1}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot (S_{\text{TXP}})_{V_R} \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4, g} \quad (8.41)$$

Để tính áp suất riêng phần của N_2O_4 từ áp suất riêng phần của NO_2 , ta dùng định luật tác dụng khối lượng:

$$K_G = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4, g}}{p_{\text{NO}_2, g}^2} \quad (8.42)$$

Do đó vận tốc hiệu dụng của phản ứng được mô tả bằng một hàm của áp suất riêng phần NO_2 có dạng:

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = \text{Ha} \cdot \beta_1 \cdot \frac{K_G}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4, g}^2 \cdot (S_{\text{TXP}})_{V_R} \quad (8.43)$$

$$(r_{\text{eff}})_{V_R} = \text{const} \cdot p_{\text{NO}_2, g}^2$$

Vậy bậc quan sát được của mô tả động học vĩ mô (macrokinetic) là 2:

b) Mật độ dòng J_A (phương trình 8.31) được tính thông qua của vận tốc hiệu dụng theo thể tích của phản ứng $(r_{\text{eff}})_{V_R}$ và bề mặt tiếp xúc pha $(S_{\text{TXP}})_{V_R}$. Do đó:

$$J = \frac{(r_{\text{eff}})_{V_R}}{(S_{\text{TXP}})_{V_R}} = \text{Ha} \cdot \beta_1 \cdot \frac{K_G}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot p_{\text{NO}_2, g}^2 \quad (8.44)$$

Chú ý rằng, trong biểu thức (8.44) còn chứa những đại lượng chưa biết, mặt khác, trong trường hợp phản ứng giả bậc 1, chuẩn số Hatta là (phương trình 8.27):

$$\text{Ha} = \frac{\sqrt{k'_{V_R}} \cdot D_{\text{N}_2\text{O}_4}}{\beta_1} \quad (8.45)$$

Cho nên ta có mật độ dòng J phụ thuộc vào áp suất riêng phần khí NO_2 như sau:

$$J = \frac{K_G}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} \sqrt{D_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot k_{v_R} \cdot p_{\text{NO}_2, g}^2} \quad (8.46)$$

Áp suất riêng phần của NO_2 có thể mô tả nhờ sử dụng định luật tác dụng khối lượng (phương trình 8.42) và quan hệ đã có (8.30) thông qua áp suất riêng phần của oxyd nitơ hoá trị 4.

Theo đầu bài (phương trình 8.36) ta có:

$$p_{\text{NO}_2} = p_{\text{NO}_2, g} + 2K_G \cdot p_{\text{NO}_2, g}^2 \quad (8.47)$$

$$p_{\text{NO}_2, g} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8K_G p_{\text{NO}_2}}}{4K_G} \quad (8.48)$$

Áp suất riêng phần không thể có giá trị âm, vì vậy từ phương trình (8.46) ta phải có:

$$J = \frac{\sqrt{D_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot k_{v_R}}}{H_{\text{N}_2\text{O}_4}} \cdot \frac{(\sqrt{1 + 8K_G p_{\text{NO}_2}} - 1)^2}{16K_G} \quad (8.49)$$

thay số liệu đã cho vào (8.49) ta có:

$$J = 7,4 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\left(\sqrt{1 + 8,6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{p_a} \cdot 10^3 \cdot p_a} - 1 \right)^2}{16,6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{p_a}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Ví dụ trên cho ta thấy phương pháp sử dụng các lý thuyết cơ bản để hiểu một cách tốt hơn những quan sát thực nghiệm và cũng như để tính toán một số đại lượng cần thiết.

Cuối cùng cũng cần phải xem xét hiệu ứng của nhiệt độ lên quá trình và xem xét một số thông số vật liệu và thông số hệ thống.

Phân chất lỏng được sử dụng hiệu quả cho quá trình được đặc trưng bằng hệ số sử dụng chất lỏng η :

$$\eta = \frac{(r_{\text{eff}})_{v_R}}{(r_{\text{eff}})_{v_R, \max}} \quad (8.50)$$

trong đó $(r_{\text{eff}})_{v_R, \max}$ chính là vận tốc phản ứng ngay trên bề mặt phân chia pha, nghĩa là:

$$(r_{\text{eff}})_{v_R, \max} = k_{v_R} \cdot C_{A, S} \quad (8.51)$$

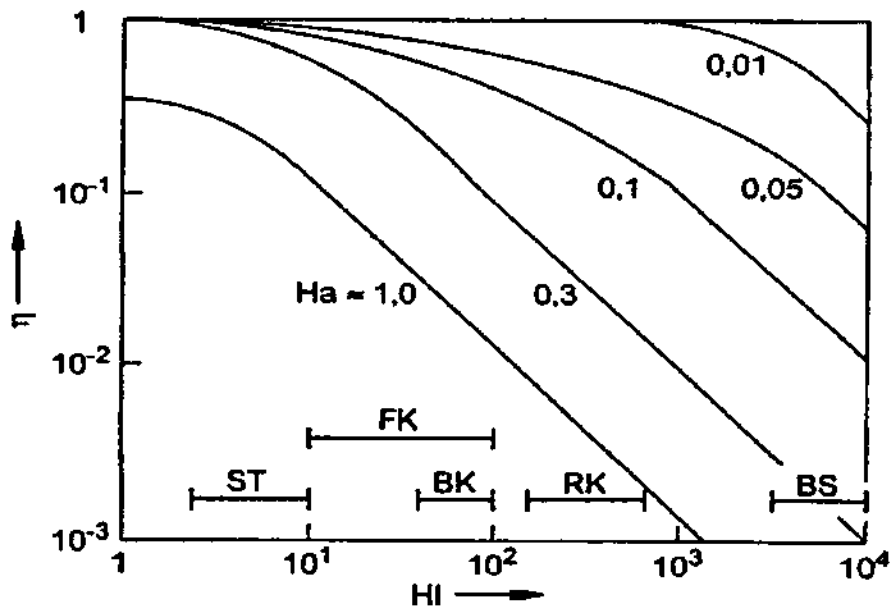
Một số tác giả, chẳng hạn WESTERTERP đã đưa ra phương pháp mô tả hệ số sử dụng chất lỏng chỉ thông qua các thông số vật liệu và thông số quá trình nhờ các đại lượng không

thứ nguyên: Chuẩn số Hatta (Ha) và tương quan tỷ số giữa thể tích chất lỏng $V_l = (1 - \varepsilon).V_\Sigma$ trong đó $\varepsilon = \frac{V_g}{V_\Sigma}$ với thể tích lớp biên $(S_{rxp}).\delta = (S_{rxp})_{V_R}.V_\Sigma.\delta$, tỷ số này trong nhiều tài liệu gọi tên là tỷ số “mặt sau”, ký hiệu là H_l . Bằng các đại lượng này WERTERTERP đã tính được:

$$\eta = \frac{1}{Ha.H_l} \cdot \frac{(H_l - 1)Ha + \tanh(Ha)}{(Ha - 1)H \tanh(Ha) + 1} \quad (8.52)$$

Mô tả này thu được trên cơ sở quan sát cân bằng cấu tử A trong pha lỏng (chất khí bị hấp thụ) và chỉ với trường hợp trong dòng vào và dòng ra khỏi vùng phản ứng, lượng cấu tử A là rất ít.

Phối hợp với tỷ số H_l , hệ số sử dụng chất lỏng có thể dùng để dự đoán xem cường độ trộn lẫn thật mạnh các pha (H_l rất nhỏ) phụ thuộc vào trị số của chuẩn số Hatta có ý nghĩa như thế nào, hoặc là không cần một sự khuấy trộn thật mạnh mà đã có thể đạt được hệ số sử dụng chất lỏng đủ cao ($\eta \approx 1$). Nếu như bằng thực nghiệm có thể có được trị số của chuẩn số Hatta, thì có thể ước đoán rằng dùng loại thiết bị nào là có lợi nhất, hợp lý nhất. Ở đây người ta chọn loại thiết bị chỉ cần tiêu tốn ít năng lượng nhất mà lại có thể đạt được hệ số sử dụng chất lỏng cao nhất ($\eta \approx 1$). Trường hợp tỷ số H_l đã có thể biết được lại càng có thể chọn được thiết bị một cách tốt đẹp hơn (xem thêm hình 8-4).



Hình 8-4: Đồ thị để ước đoán mức độ khuấy trộn với các ký hiệu: ST: Tháp phun tia; BK: Tháp đĩa; FK: Tháp đệm; RK: Thiết bị khuấy; BS: Cột sủi bọt.

Một đại lượng không thứ nguyên có ý nghĩa với quá trình phản ứng giữa 2 lưu thể là “yếu tố tăng cường” E (Enhancement factor) cho biết tương quan giữa mật độ dòng vận tải

qua lớp tiếp xúc giữa hai pha khi có và không có phản ứng hoá học xảy ra và do đó cho ta thấy mức độ tăng cường quá trình chuyển khối nhờ phản ứng hoá học.

$$E = \frac{J_i(\text{khicophanunghoahoc})}{J_j(\text{khikhongcopuhoc})} = \frac{Ha \left(\frac{C_{A,S}}{\tanh(Ha)} - \frac{C_{A,I}}{\sinh(Ha)} \right)}{C_{A,S} - C_{A,I}} \quad (8.53)$$

Độ lớn của E cho thấy mức độ nhanh chậm khác nhau của phản ứng hoá học phụ thuộc vào trị số của chuẩn số Hatta và phân ra những miền sau đây:

1. Phản ứng hoá học chậm trong vùng $Ha < 0,3$. Trong vùng này quá trình chuyển khối không có gì thay đổi.

$$E \approx 1 \quad (\text{xem hình 8.5 - a})^{(*)}$$

2. Phản ứng hoá học xảy ra với vận tốc trung bình trong vùng $0,3 < Ha < 3$ (xem hình 8.5b). Trị số của E ở đây lớn hơn 1 và cho thấy sự phụ thuộc hàm số đã nêu ở trên (phản ứng lưỡng phân tử giả bậc 1)^(**) như sau:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (8.54)$$

3. Phản ứng hoá học nhanh trong vùng $3 < Ha < 10 E_{\max}$ (xem và so sánh với phương trình 8.57). Trong trường hợp này, phản ứng thực tế chỉ xảy ra trên bề mặt tiếp xúc pha (xem hình 8.5 - c)^(***), và:

$$E \approx Ha \quad (8.56)$$

4. Phản ứng hoá học xảy ra tức khắc với $Ha > 10 E_{\max}$. Ở đây phản ứng xảy ra với tốc độ rất lớn giữa cấu tử A và B ở ngay một mặt phẳng trong lớp biên, và do đó chúng không hề tồn tại cạnh nhau (hình 8.5 - d).

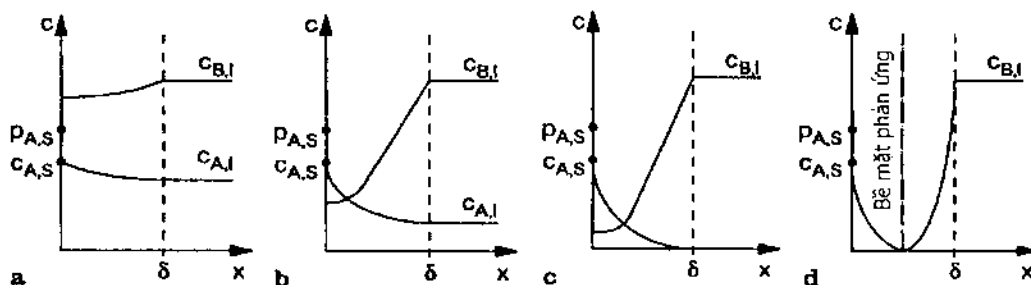
$$E = E_{\max} = 1 + \frac{v_A}{v_B} \cdot \frac{D_B \cdot C_{B,I}}{D_A \cdot C_{A,S}} \quad (8.57)$$

Chú thích:

(*) $\tanh(x) \approx x$, $\sinh(x) \approx x$ với $x < 0,3$

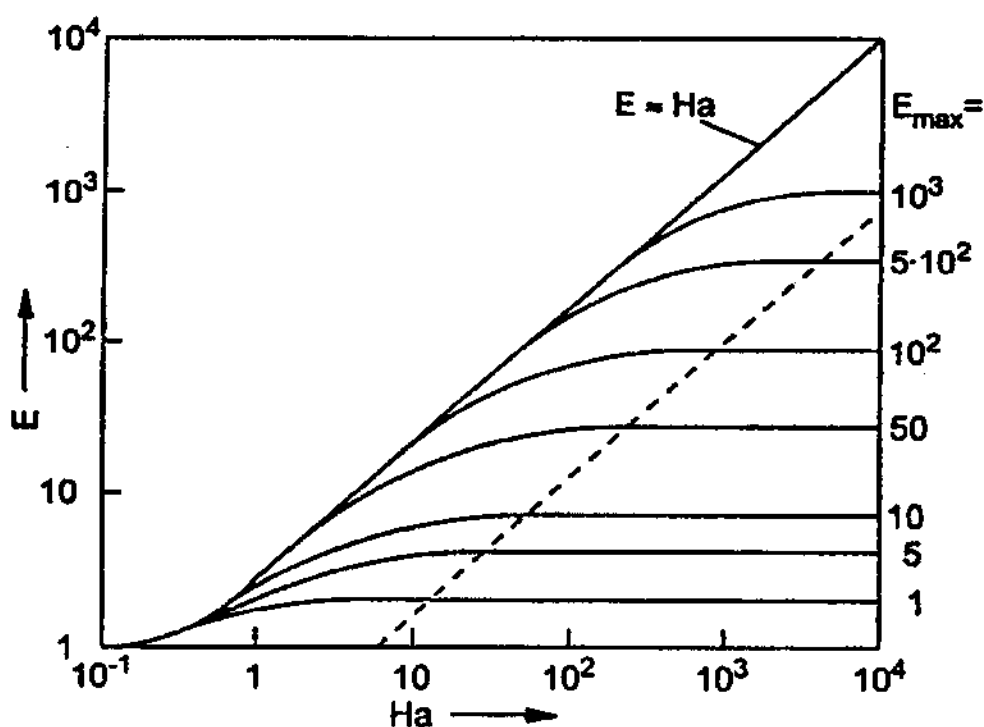
(**) $C_{A,S} \gg C_{A,I}$ và $\frac{C_{A,S}}{\tanh(Ha)} \gg \frac{C_{A,I}}{\sinh(Ha)}$

(***) $\tanh(x) \approx 1$ với $x > 3$ và $C_{A,I} = 0$



Hình 8-5: Phân bố nồng độ các cấu tử với những phản ứng hoá học nhanh, chậm khác nhau
a: Phản ứng hoá học chậm; b: Phản ứng hóa học nhanh trung bình.
c: Phản ứng hoá học nhanh; d: Phản ứng hoá học tức thời.

Bằng cách biểu diễn sự phụ thuộc của yếu tố tăng cường E như là một hàm của chuẩn số Hatta Ha (hình 8.6) có thể bằng một thiết bị phản ứng thí nghiệm hoặc bán sản xuất, hoặc bằng tính toán, có thể ước định được ảnh hưởng của quá trình vận tải chất lên vận tốc của quá trình chuyển hoá hoá học. Nếu như đã biết được động hoá học và đặc trưng của vật liệu cũng như các nồng độ, thì có thể tính được đại lượng Ha và E_{max} . Từ đó có thể tính được “yếu tố tăng cường” với điều kiện phản ứng cụ thể đã cho và trị số đó của yếu tố tăng cường có thể dùng cho cả thiết bị sản xuất công nghiệp. Nếu như giá trị tìm được của E chưa phải là lớn nhất, có thể chọn một loại thiết bị khác hoặc nâng nhiệt độ để tăng trị số của chuẩn số Hatta.



Hình 8-6: Tăng cường quá trình chuyển khối ở những phản ứng hoá học nhanh chậm khác nhau.

Rõ ràng trong phần đã trình bày trên, chúng ta chỉ đang dừng lại ở vận dụng lý thuyết màng kép cho một hệ phản ứng đẳng nhiệt lưỡng phân tử, giả bậc 1. Những trường hợp phức tạp hơn, tổng hợp hơn, chỉ có thể tìm thấy trong các tài liệu chuyên khảo.

Để kiểm tra quá trình có thể xem là đẳng nhiệt được không, phải ước định độ tăng nhiệt độ cực đại ở vùng bề mặt tiếp xúc pha (ngay cả khi chưa biết động học của phản ứng).

$$\Delta T = \frac{J_A \cdot D_A \cdot [(-\Delta H_{hh}) + (-\Delta H_R)]}{\lambda_l \cdot \beta_l} \cdot \sqrt{\frac{a_l}{D_A}} \quad (8.58)$$

λ_l : hệ số dẫn nhiệt của pha lỏng;

a_l : hệ số dẫn nhiệt độ:

$$a_l = \frac{\lambda_l}{\rho_l \cdot C_{p,l}}$$

* ΔH_{hh} và ΔH_R : nhiệt hấp thụ và nhiệt phản ứng.

Nếu như giá trị ΔT tính được đủ nhỏ thì có ý nghĩa là độ tăng nhiệt độ đó không ảnh hưởng đến quá trình hấp thụ và phản ứng hoá học và khi tính toán không cần phải chú ý đến hiệu ứng nhiệt độ. Trường hợp phản ứng đơn giản không thuận nghịch bậc 1, có thể tính độ tăng nhiệt độ nhờ phương trình cân bằng nhiệt.

Trường hợp độ tăng nhiệt độ ước tính được quá lớn phải sử dụng mô hình tính toán khác, thích hợp cho quá trình không đẳng nhiệt.

Cũng cần phải nhớ rằng, mô hình đã nêu chỉ có thể vận dụng được khi các đặc trưng của vật liệu và các chỉ số đặc trưng của hệ đã biết, đó là: Bề mặt tiếp xúc pha riêng $(S_{TSP})_{VR}$, hệ số chuyển khối β_F , hệ số khuếch tán của cấu tử A D_A và hằng số Henry H_A . Phương pháp xác định các đại lượng đặc trưng trên có thể tìm trong các tài liệu chuyên khảo.

III. CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DÙNG CHO HỆ KHÍ – LỎNG TRONG CÔNG NGHIỆP

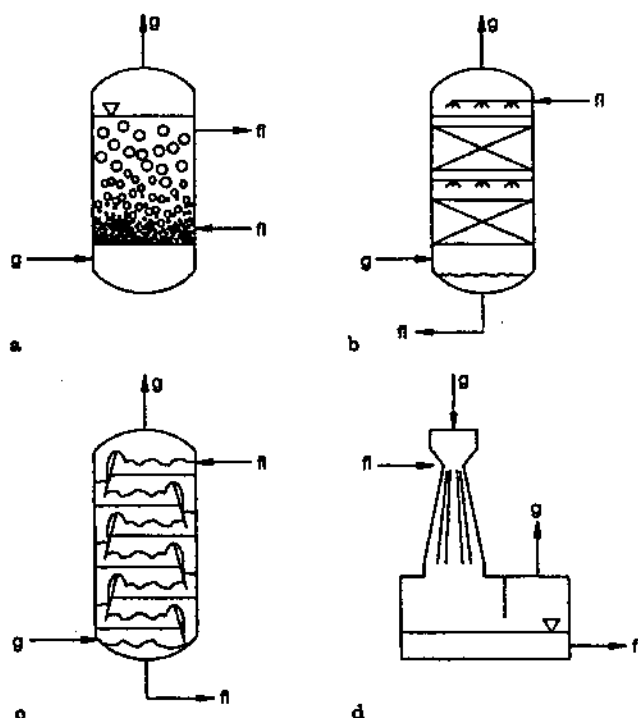
Trên cơ sở phân chia của Van Krevelen / */ các thiết bị để tiến hành phản ứng giữa một pha khí và pha lỏng bao gồm các loại sau:

- Pha lỏng chảy thành màng mỏng trong không gian khí;
- Pha khí phân tán trong pha lỏng;
- Pha lỏng phân tán trong không gian khí.

/*/ D. Van Krevelen Research 3(1950) 106

Sự phân chia này là có lý, vì rõ ràng pha mà trở lực khuếch tán ở đó là lớn nhất, phải lấy làm pha cơ sở để tính toán, lựa chọn thiết bị phản ứng cũng xuất phát từ đó; nghĩa là tạo ra một trạng thái thuỷ động tốt nhất thay đổi trở lực vận tải và nhằm đạt hiệu suất chuyển hoá cao nhất.

Trong công nghiệp sử dụng chủ yếu 4 loại thiết bị phản ứng cho quá trình này (hình 8-7).



Hình 8-7: Sơ đồ các loại thiết bị phản ứng cho hệ khí-lỏng trong công nghiệp:
a. Thiết bị sủi bọt: Là một loại thiết bị được sử dụng phổ biến trong công nghiệp với nhiều dạng khác nhau; b. Tháp đệm; c. Tháp đĩa; d. Thiết bị kiểu phun tia.

a. *Thiết bị sủi bọt* (hình 8.7a): Là loại thiết bị trong đó chất khí được phân tán trong lòng chất lỏng và là loại được sử dụng phổ biến nhất trong công nghiệp.

Ưu điểm của loại thiết bị này là cấu tạo đơn giản, không có các bộ phận chuyển động, thiết bị làm việc gần như theo chế độ khuấy lý tưởng, để không chế nhiệt độ.

Loại thiết bị này được dùng nhiều nhất trong các quá trình sinh hoá vì cũng chỉ có loại thiết bị này mới có thể chứa một lượng chất lỏng lớn. Hạn chế lớn nhất ở đây là quan hệ giữa chiều cao cột chất lỏng và đường kính thiết bị, vì bề mặt tiếp xúc pha sẽ giảm rất mạnh theo chiều cao tính từ vị trí sục khí. Ngoài ra cũng phải thấy rằng ở thiết bị loại này tồn tại một sự khuấy trộn ngược trong pha lỏng rất lớn.

b. *Tháp đệm* (hình 8.7-b): Đệm được chất đầy trong tháp chủ yếu nhằm phân nhánh các màng chất lỏng và do đó để làm cho màng chất lỏng quanh đệm được trộn lẫn tốt vào

nhau. Ưu điểm nữa của thiết bị loại tháp đệm là không cần có bộ phận chuyển động, bề mặt tiếp xúc pha đủ lớn và tiết kiệm năng lượng, do trở lực của tháp cũng không phải là cao lắm. Đệm có thể đổ đồng hay xếp theo một trật tự nào đó, tùy theo kích thước của tháp. Một điều cần chú ý là, khi chiều cao của tháp đủ lớn thì dọc chiều cao phải bố trí thiết bị phân phối chất lỏng.

Thiết bị loại tháp đệm sử dụng cho các môi trường xâm thực, trường hợp lượng chất lỏng ít hoặc phải tiến hành trao đổi nhiệt cho hệ và khi vận tốc phản ứng thấp, không nên dùng tháp đệm.

c. *Tháp đĩa* (hình 8.7 – c): Trường hợp phải điều chỉnh nhiệt độ cho quá trình hấp thụ và phản ứng hoá học, tháp đĩa là thích hợp hơn cả. Nó cũng được sử dụng khi lượng chất lỏng không nhiều, và chính các đĩa chia tháp làm nhiều bậc và do đó hạn chế gần như toàn diện hiện tượng khuấy trộn ngược.

Mặt khác lại chính các đĩa tạo ra một nhược điểm lớn cho thiết bị loại này, đó là chế tạo rất phức tạp.

d. *Thiết bị phun tia* (hình 8.7 – d): Loại thiết bị này thật ra ít được sử dụng trong công nghiệp và thường được sử dụng khi trong pha khí và trong pha lỏng có những phần tử rắn. Ưu điểm lớn nhất của loại thiết bị này là bề mặt tiếp xúc pha lớn.

Việc lựa chọn loại hình thiết bị để tiến hành quá trình, rõ ràng phải xuất phát từ cơ sở lý thuyết đã trình bày ở phần trên và từ kết quả thực nghiệm. Trên thế giới cũng đã có nhiều tài liệu chuyên khảo để tính toán, thiết kế các thiết bị phản ứng cho các hệ khí – lỏng cụ thể. Nói chung các phương pháp đó đều bao gồm những phần như sau:

- Xác định các thông số động hoá học;
- Xác định xem phản ứng xảy ra chủ yếu ở phần nào của pha lỏng;
- Chọn thiết bị phản ứng;
- Xác định hệ số chuyển khối β_1 và tính giá trị của chuẩn số Hatta (Ha);
- Tính hệ số tăng cường E như là một hàm số của những nồng độ cần phải đạt được;
- Tính bề mặt tiết diện và thể tích của các pha với những lưu lượng đã cho;
- Xác định trạng thái dòng chảy của các pha và các thông số của các mô hình thủy động lực học;
- Tính toán thể tích tối thiểu của các thiết bị phản ứng từ mô hình toán học với giả thiết trạng thái cấu trúc dòng là trộn lẫn hoàn toàn;
- Phát triển mô tả toán học của loại thiết bị đã chọn để hoàn thiện mô tả toán học cho trường hợp không lý tưởng;
- Tính toán thể tích thiết bị phản ứng;

- Chọn và cũng có nghĩa là xác lập thiết bị phản ứng trên cơ sở những thông số cần phải đạt được;
- Chọn lần cuối và tính toán đến khả năng tiết kiệm năng lượng.

Vì khuôn khổ của giáo trình nên những trình bày kỹ lưỡng về những bước đã kể trên trong tính toán, thiết kế thiết bị phản ứng cho hệ khí – lỏng không thể đưa vào được. Bạn đọc có thể tìm thấy ở những tài liệu chuyên khảo.

Cũng có thể từ các mô hình tính toán đã trình bày cho các thiết bị phản ứng dị thể khí – rắn ở trên suy ra phương pháp tương tự cho hệ khí – lỏng, có điều, ở đây cái phải tính không phải là khối lượng, thể tích xúc tác mà là thể tích vùng phản ứng.

Chương 9

CÁC QUÁ TRÌNH VÀ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TỔNG HỢP POLYMER

I. MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM CỦA SẢN XUẤT POLYMER TRONG CÔNG NGHIỆP

Các polymer được biết đến nhiều thường có khối lượng phân tử khoảng $10^4 - 10^7$ g/mol; mà trong đó mỗi polymer nào đó không hề có một khối lượng phân tử đặc trưng. Chẳng hạn, người ta có thể sản xuất polyetylen với những khối lượng phân tử rất khác nhau. Mặt khác, nói rằng polyetylen có khối lượng phân tử 10^5 g/mol, điều đó hoàn toàn không có nghĩa là chất dẻo đó chỉ chứa những đại phân tử có khối lượng 10^5 g/mol mà là chứa cả một hỗn hợp những phân tử có khối lượng phân tử khác nhau, thậm chí rất khác nhau phụ thuộc vào phương pháp kỹ thuật tiến hành trùng hợp. Còn 10^5 g/mol đã nói đến chỉ là giá trị *khối lượng phân tử trung bình*.

Như đã biết, các polymer có thể có cấu trúc mạch thẳng, mạch nhánh hay cấu trúc mạng không gian. Với các polymer đồng trùng hợp, các mắt xích monomer cấu thành phân tử polymer có thể phân bố ngẫu nhiên cũng có thể phân bố theo một trật tự nào đó. Bằng những biện pháp kỹ thuật tiến hành quá trình phản ứng khác nhau người ta có thể sản xuất được những polymer đồng trùng hợp (copolymer) đồng nhất hoặc không đồng nhất, mà trong đó các đại phân tử polymer lại khác nhau.

Nói chung, các phản ứng polymer hoá đều toả nhiệt.

Bảng 9-1: Nhiệt polymer hoá của một số monomer quan trọng

Monomer	Công thức	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)	ΔT (K)
Etylen, propylen, vinyl ester, axit acrylic và ester, acrylonitril...	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{X} \end{array}$	67 - 105	300 - 2000
Iso butylen, α metyl styren, axit metacrylic và ester	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	33 - 59	140 - 400
ϵ - Caprolactam,...	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	0 - 17	0 - 70

Ở trong dung dịch hoặc ở trong trạng thái nóng chảy, các polymer đều có độ nhớt rất cao. Trong quá trình polymer hoá trong khối monomer hay trong dung dịch, độ nhớt của khối phản ứng tăng lên rất ghê gớm, có thể đến hàng trăm, hàng ngàn lần. Bằng cách điều chỉnh nhiệt độ, người ta cũng có thể giảm được độ nhớt, phương pháp này luôn bị hạn chế bởi độ bền nhiệt của polymer; cho nên khi nâng nhiệt độ lên cao, không thể nào sản xuất được polymer có phân bố khối lượng phân tử theo ý muốn cả.

Độ nhớt của polymer cao, sẽ ngăn cản quá trình vận tải chất và đặc biệt làm cho quá trình trao đổi nhiệt với khối phản ứng trở nên rất tồi tệ. Không ít trường hợp phải tiến hành trùng hợp trong dung dịch vì ở trùng hợp khối, hệ số truyền nhiệt về phía polymer rất thấp $K \leq 23 \text{ Wm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Polymer hoá đoạn nhiệt có thể làm cho nhiệt độ vùng phản ứng tăng lên đến hàng trăm, và thậm chí hàng ngàn độ (bảng 9-1). Điều đó cho thấy rằng, với thiết bị phản ứng polymer hoá cỡ lớn, tương quan giữa khối lượng khối phản ứng hoặc thể tích vùng phản ứng với bề mặt truyền nhiệt cần thiết là cả một vấn đề to lớn. Chính vì vậy mà những năm cuối của thế kỷ vừa qua, người ta đã phát minh ra *kỹ thuật công nghệ polymer hoá dị thể* như: Trùng hợp huyền phù, trùng hợp nhũ tương... Chính là để thay thế môi trường phản ứng với độ nhớt rất cao của hỗn hợp monomer – polymer bằng một môi trường liên tục có độ nhớt rất thấp là nước, trong đó hỗn hợp polymer – monomer chỉ phân tán thành giọt mà thôi.

Một đặc trưng nữa của quá trình polymer hoá đó là phản ứng trùng hợp gốc, hoặc trùng hợp ion là những phản ứng xảy ra theo cơ cấu chuỗi, mà ở đó nồng độ các phân tử mang chuỗi chỉ khoảng $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Vì vậy phản ứng polymer hoá rất nhạy với tạp chất, cho nên monomer phải đủ tinh khiết, đến trên 99,5%.

Một đặc trưng nữa của sản xuất công nghiệp các polymer là, các sản phẩm tổng hợp gần như không thể làm sạch được (tinh chế). Ngay cả việc tách các hợp chất phân tử thấp như dung môi, monomer dư,... khỏi polymer tổng hợp được đã là cả một vấn đề nan giải, và nếu có làm sạch sản phẩm polymer tổng hợp bằng chưng cất, kết tinh, trích ly,... thì điều đó sẽ cho sản phẩm trở nên rất đắt và những quá trình làm sạch đó sẽ làm cho phân bố khối lượng phân tử polymer, tính phân nhánh,... thay đổi (bảng 9-2).

Bảng 9- 2: Mô tả một khối polymer

Bản chất hoá học (monomer)
Phân bố khối lượng phân tử
Tính phân nhánh, mạng và nhóm tận cùng
Độ kết tinh (vô định hình)...
Đối với polymer đồng trùng hợp: quan hệ giữa các monomer, thứ tự sắp xếp các monomer,...
Đối với polymer trùng hợp dị thể: dạng và phân bố phân tử, phân bố các pha polymer trong nhau
Phụ gia và tạp chất có mặt.

Cho nên trong công nghệ sản xuất polymer phải biết rất rõ những tính chất quyết định đến phẩm chất sản phẩm phụ thuộc vào các thông số công nghệ như thế nào, nghĩa là phải hiểu biết về động học của quá trình và tri thức về thiết bị phản ứng trở nên cực kỳ quan trọng.

II. ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG POLYMER HOÁ

2.1. Khối lượng mol và độ trùng hợp

Có nhiều phương pháp định nghĩa khối lượng mol trung bình:

Trung bình số:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum w_i / M_i} \quad (9.1a)$$

Trung bình trọng lượng:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \sum_i w_i \cdot M_i \quad (9.1b)$$

trong đó:

M_i : khối lượng mol của một mắt xích i ;

n_i : số phân tử có khối lượng mol M_i ;

w_i : phần khối lượng của những phân tử có khối lượng M_i .

Độ trùng hợp:

$$P = \frac{M}{M_M} \quad (9.2)$$

Với M_M là khối lượng phân tử monomer, cho ta biết có bao nhiêu phân tử monomer đã kết hợp lại để tạo thành một phân tử polymer.

Độ rộng của phân bố khối lượng phân tử polymer có thể tính bằng biểu thức:

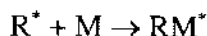
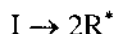
$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad \text{hoặc} \quad \frac{P_w}{P_n} - 1 \quad (9.3)$$

2.2. Trường hợp gốc

2.2.1. Các phản ứng cơ sở và vận tốc của phản ứng

Quá trình trùng hợp gốc bao gồm các phản ứng cơ sở sau đây:

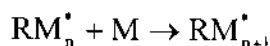
- Khởi đầu:



Vận tốc phản ứng khởi đầu là:

$$r_{kd} = \frac{dC_p^*}{dt} = f \cdot 2k_z \cdot C_1 \quad (9.4)$$

- Phát triển mạch:



với vận tốc:

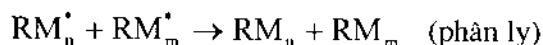
$$r_p = -\frac{dC_M}{dt} = k_p \cdot C_p^* \cdot C_M \quad (9.5)$$

- Đứt mạch là quá trình làm mất hoạt tính của gốc đang phát triển và xảy ra do hai nguyên nhân:

Một là, các gốc kết hợp lại với nhau thành một đại phân tử:



Hai là, xảy ra sự chuyển (thường là một nguyên tử hydro) không cân đối giữa hai gốc, tạo ra hai phân tử không hoạt động, trong đó một phân tử có cấu trúc không no.



Vận tốc phản ứng đứt mạch có thể biểu diễn như sau:

$$r_d = -\frac{dC_p^*}{dt} = k_d \cdot C_p^{*2} \quad (9.6)$$

Trong các phương trình trên, các ký hiệu đã dùng như sau:

C_p^* : nồng độ các gốc (hay còn gọi là gốc mang mạch);

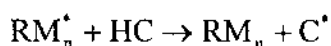
C_1 : nồng độ chất khởi đầu;

f : hệ số hiệu dụng của phản ứng phân ly chất khởi đầu (còn gọi là hiệu suất phân ly chất khởi đầu);

C_M : nồng độ monomer;

k_z (s^{-1}); k_d , k_c ($l/mol.s$) hằng số vận tốc phản ứng khởi đầu, phản ứng phát triển mạch và phản ứng đứt mạch.

- Chuyển mạch là quá trình làm mất hoạt tính mạch đang phát triển thông qua sự kết hợp một nguyên tử hydro hoặc một nguyên tử clo từ một hợp chất khác, chẳng hạn là dung môi. Ký hiệu hợp chất tương tác để gây chuyển mạch là HC, có thể mô tả phản ứng chuyển mạch bằng sơ đồ:



Với vận tốc chuyển mạch là:

$$r_c = -\frac{dC_{HC}}{dt} = k_c \cdot C_p^* \cdot C_{HC} \quad (9.7)$$

Thừa nhận rằng hiệu suất phân ly chất khởi đầu f không thay đổi trong quá trình trùng hợp, do đó nồng độ các phân tử mang mạch cũng bằng hằng số, cho nên trong một đơn vị thời gian có bao nhiêu mạch bị mất đi (do phản ứng đứt mạch) thì cũng phải có bấy nhiêu mạch được sinh ra do phản ứng khởi đầu, gọi là điều kiện giả dừng, nghĩa là phải có:

$$r_{kd} = r_d$$

hay
$$f \cdot 2k_z \cdot C_1 = k_d \cdot C_p^{*2}$$

do đó:
$$C_p^* = \left(\frac{f \cdot 2k_z}{k_d} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_1^{\frac{1}{2}}$$

vận tốc chung của quá trình polymer hoá do đó sẽ là:

$$r_{th} = r_p = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot 2k_z}{k_d} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_1^{\frac{1}{2}} \cdot C_M \quad (9.8)$$

2.2.2. Độ trùng hợp và độ dài mạch động học

Như trên, đã ký hiệu vận tốc phát triển mạch polymer là r_p và vận tốc đứt mạch là r_d . Đại lượng r_p cho ta biết có bao nhiêu phân tử monomer đã được trùng hợp thành polymer, hay nói khác đi, chính là vận tốc “biến mất” của các monomer. Đại lượng r_d cho ta biết số các mạch đang phát triển bị mất đi trong một đơn vị thời gian. Đại lượng v được định nghĩa là tỷ số giữa vận tốc phát triển mạch r_p và vận tốc đứt mạch r_d , cũng có nghĩa là giữa xác suất tạo ra mạch phát triển và xác suất đứt mạch, gọi là độ dài mạch động học:

$$v = \frac{Q_p}{Q_d} = \frac{r_p}{r_d} \quad (9.9)$$

Trường hợp đứt mạch do sự phân ly không cân đối rõ ràng mỗi mạch bị mất hoạt tính hoàn toàn giữ nguyên độ dài và trở nên một phân tử. Do đó giá trị trung bình số của độ trùng hợp hoàn toàn đồng nhất với độ dài mạch động học:

$$P_n = v \quad (9.10)$$

Ngược lại ở quá trình đứt mạch do kết hợp 2 gốc đang phát triển, các gốc kết hợp lại với nhau thành một phân tử polymer và do đó:

$$P_n = 2v \quad (9.11)$$

Từ các phương trình (9.5), (9.6) và (9.8), (9.9), ta có:

Với trường hợp đứt mạch do phân ly không cân đối:

$$P_n = v = \frac{k_w \cdot C_M}{k_d^{\frac{1}{2}} (f \cdot 2k_z \cdot C_I)^{\frac{1}{2}}} \quad (9.12)$$

Từ phương trình (9.8) và phương trình (9.12) thấy rằng cả vận tốc phản ứng polymer hoá r_p , đều phụ thuộc tỷ lệ thuận vào nồng độ monomer C_M .

Khi tiến hành phản ứng polymer hoá một cách gián đoạn cả hai đại lượng nói trên giảm theo chiều tăng của độ chuyển hoá. Vận tốc phản ứng polymer hoá thay đổi không độc lập với độ trùng hợp, chẳng hạn vận tốc polymer hoá tăng tỷ lệ thuận với $C_I^{1/2}$ còn P_n thì với $C_I^{-1/2}$.

2.2.3. Phân bố khối lượng phân tử

Trong công nghiệp, khi tiến hành phản ứng polymer hoá, mỗi gốc tự do từ khi bắt đầu tạo thành cho đến khi mất hoạt tính do phản ứng đứt mạch chỉ có thể “sống” được khoảng 1 giây. Trong khoảng thời gian đó có thể có chừng $10^3 - 10^4$ phân tử monomer được kết hợp vào gốc. Cũng là một đặc điểm đáng kể của trùng hợp gốc là ngay từ đầu, trong khối phản ứng đã có những mạch đại phân tử đủ lớn, và các gốc có thể tồn tại trong khối phản ứng cũng với một số lượng lớn, đến 10^{15} gốc trong 1 lít.

Vấn đề đặt ra là mạch sẽ đứt vào lúc nào kể từ khi bắt đầu phản ứng, hay nói khác đi là có bao nhiêu, nhiều hay ít đại phân tử đủ lớn được hình thành.

Chẳng hạn trong hệ không có sự chuyển mạch người ta định nghĩa xác suất α cho mỗi bước lớn lên của đại phân tử là tỷ số giữa các sự kiện thích hợp và các sự kiện có thể như sau:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_d} = \frac{1}{1 + \frac{r_d}{r_p}} \quad (9.13)$$

Phân khối lượng w_p của các phân tử có độ trùng hợp P khi mạch đứt theo cơ chế chuyển phân ly không cân đối sẽ là:

$$w_p = (\ln^2 \alpha) p \cdot \alpha^p \quad (9.14)$$

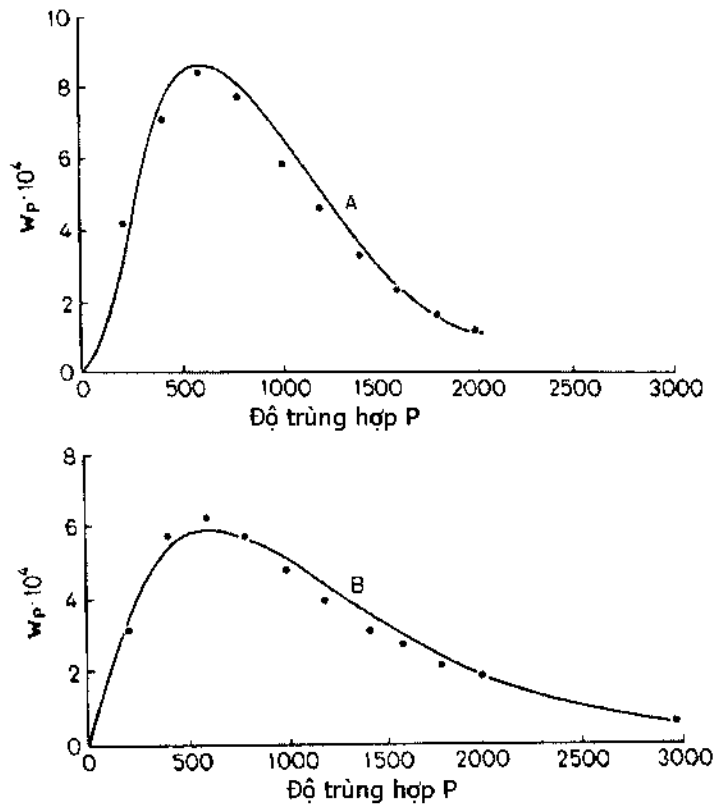
Khi mạch đứt do kết hợp hai gốc tương ứng với phân bố theo (9.14) với nhau, người ta nói mức độ kết hợp $k = 2$ và có:

$$w_p = -\frac{(\ln^3 \alpha)}{2} p^2 \cdot \alpha^p \quad (9.15)$$

Nhờ sự kết hợp các mạch đại phân tử với nhau trong cơ chế đứt mạch do kết hợp, phân bố khối lượng phân tử sẽ trở nên hẹp hơn.

Nếu sử dụng một hợp chất điều chỉnh nào đó, có khả năng gây ra chuyển mạch rất mạnh, mỗi một mạch động học v có thể bị cắt làm nhiều mảnh (mạch polymer ngắn hơn) v' và do đó ngay cả khi phản ứng đứt mạch xảy ra theo cơ chế kết hợp thì người ta cũng thu được chủ yếu như là những mạch riêng rẽ và do đó mức độ kết hợp $k = 1$.

Hình 9-1 cho thấy hàm phân bố của 2 polystyren có độ trùng hợp P_n gần như nhau tính theo (9.14) và (9.15) và có các điểm đo thực nghiệm cũng gần nhau.



Hình 9-1: Hàm phân bố phần khối lượng W_p như là một hàm số của độ trùng hợp P đối với polystyren với đứt mạch chủ yếu với v' do kết hợp 2 gốc A cũng như do chuyển mạch B.

Tính không đồng nhất ở cơ chế đứt mạch do chuyển phân ly không cân đối ($k = 1$) là $u = 1$; còn với cơ chế đứt mạch do kết hợp hai gốc ($k = 2$) là $u = 0,5$. Một cách tổng quát, với mức độ kết hợp k , ta có độ không đồng nhất:

$$u = \frac{1}{k} \quad (9.16)$$

Các phương trình (9.13) và (9.15) chỉ có giá trị đối với hằng số α . Trong trường hợp phản ứng polymer hoá tiến hành gián đoạn, như đã thấy ở phương trình (9.8), nồng độ monomer C_M giảm theo bậc nhất, và qua đó vận tốc phản ứng trùng hợp r_{th} và theo phương trình (9.13) cả đại lượng α cũng giảm. Hiệu quả của điều đó là trong trường hợp này, rõ ràng khi độ chuyển hoá tăng lên theo phương trình (9.9) và (9.11) polymer tạo thành luôn luôn với độ trùng hợp P_n nhỏ đi.

2.2.4. Hiệu ứng gel và hiệu ứng thuỷ tinh

Trường hợp trùng hợp khối, khi độ nhớt của khối phản ứng tăng lên sẽ ngăn cản đáng kể khả năng khuếch tán của các phân tử tham gia phản ứng và cũng làm thay đổi hằng số vận tốc phản ứng có mặt trong các phương trình (9.8) và (9.12). Phản ứng đứt mạch (xảy ra do tương tác giữa các gốc đang phát triển) sẽ xảy ra trong vùng khuếch tán và vận tốc phản ứng r_d sẽ nhỏ đi. Ngược lại, khi hiệu ứng khuếch tán lại chưa hề tác động đến phản ứng phát triển mạch r_p , vì các phân tử monomer đủ nhỏ, chưa bị cản trở trong quá trình vận tải chúng. Hay nói một cách khác, vận tốc phản ứng phát triển mạch r_p chưa hề thay đổi. Như vậy, rõ ràng theo phương trình (9.8) và (9.12) đã nói đến ở trên, vận tốc phản ứng polymer hoá r_{th} và độ trùng hợp P_n sẽ tăng nhanh. Khi độ chuyển hoá đạt đến khoảng 60%, kể cả khi nhiệt độ trùng hợp không cao, phản ứng phát triển mạch bị kìm hãm bởi yếu tố khuếch tán, *tốc độ phản ứng giảm ghé gôm*. Độ nhớt của hệ tăng. Người ta gọi đó là *hiệu ứng tạo gel*.

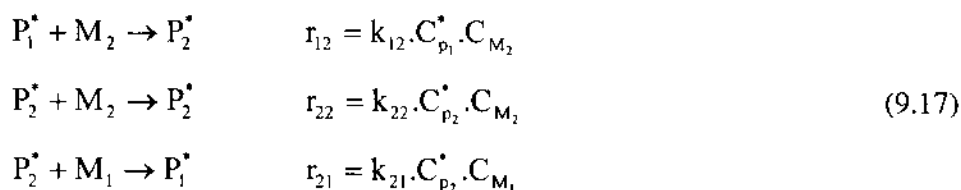
Khi xảy ra hiện tượng tạo gel, độ chuyển hoá monomer đạt được rất thấp, khối phản ứng tạo nên một khối thể thuỷ tinh, các phân tử monomer bị cản trở chuyển động và không thể chuyển hoá monomer đến 100% được.

Để đạt được độ chuyển hoá 100% (hay xấp xỉ) phải đưa vào hệ những dung môi thích hợp, pha loãng hỗn hợp phản ứng để cho các phân tử monomer chuyển động được dễ dàng hơn.

2.2.5. Phản ứng đồng trùng hợp

Nếu như đưa một hỗn hợp hai hoặc nhiều monomer vào trùng hợp sẽ tạo ra những phân tử polymer chứa cả hai hay nhiều monomer đó và gọi là polymer đồng trùng hợp (copolymer). Trong đồng trùng hợp 2 monomer M_1 và M_2 cần phải chú ý đến các phản ứng phát triển mạch sau đây:





Trong đó k_{11} , k_{22} là hằng số vận tốc phát triển mạch trùng hợp đồng thể M_1 cũng như M_2 còn k_{12} và k_{21} là hằng số vận tốc phản ứng trùng hợp “chéo”.

Áp dụng nguyên lý Bodenstein với một trong hai loại gốc và đưa vào thông số đồng trùng hợp R , ta có:

$$R_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{và} \quad R_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \tag{9.18}$$

và thu được phương trình đồng trùng hợp:

$$\frac{dC_{M_1}}{dC_{M_2}} = \frac{C_{M_1}}{C_{M_2}} \cdot \frac{R_1 \cdot C_{M_1} + C_{M_2}}{C_{M_1} + R_2 \cdot C_{M_2}} \tag{9.19}$$

Ở đây không phải đưa giả thiết về phản ứng khởi đầu hay phản ứng đứt mạch hoặc về bản chất của các phần tử hoạt động. Phương trình cũng đúng về nguyên tắc với trường hợp trùng hợp ion, nhưng do tương quan hoạt tính của từng đôi monomer là khác nhau cho nên tham số đồng trùng hợp của các đôi monomer ở trùng hợp gốc và trùng hợp ion phần lớn là khác nhau. Phương trình (9.19) cho ta tỷ số $\frac{dC_{M_1}}{dC_{M_2}}$ là một hàm số của tỷ số giữa nồng độ 2

monomer (C_{M_1}/C_{M_2}) trong hỗn hợp phản ứng, trong đó cả 2 monomer đều tạo nên polymer. Trong khoảng độ chuyển hoá còn thấp thành phần của khối phản ứng trên thực tế là không đổi (bằng hằng), tỷ số dC_{M_1}/dC_{M_2} bằng tỷ số giữa 2 monomer (thành phần tức thời).

Hình 9.2 trình bày về polymer đồng trùng hợp styren/acrylonitril. Ở đây, có thể thấy rằng với hỗn hợp có phần mol acrylonitril là 80% thì trong polymer chỉ có 50% acrylonitril mà thôi. Ở vùng độ chuyển hoá cao hơn, hàm lượng acrylonitril trong hỗn hợp phản ứng giàu lên và thành phần tức thời của polymer đồng trùng hợp cũng dịch chuyển. Chỉ ở một thành phần monomer duy nhất ở đó chứa khoảng 38% acrylonitril, thành phần polymer đồng trùng hợp tương ứng bằng đúng thành phần của hỗn hợp monomer. Người ta gọi đó là “hỗn hợp đẳng phí”.

Điều kiện để đạt được điều đó, theo (9.19) là:

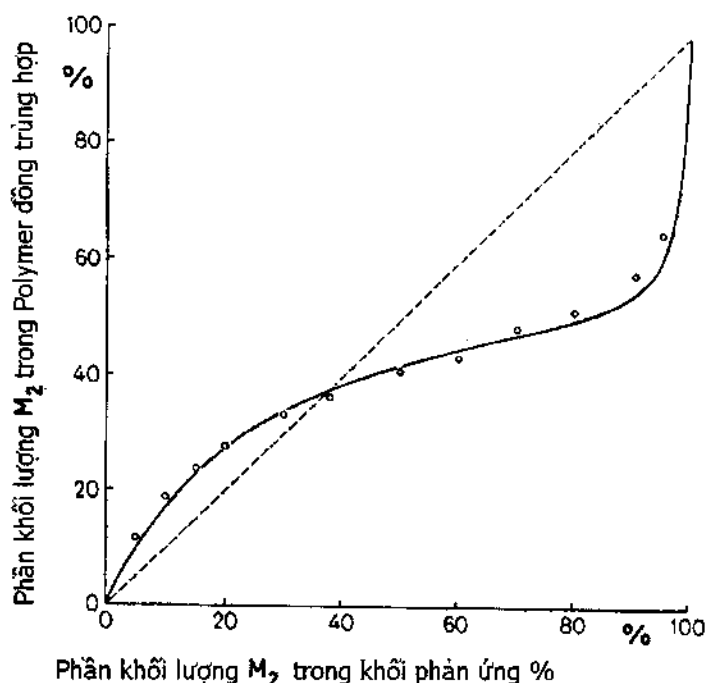
$$\frac{C_{M_1}}{C_{M_2}} = \frac{R_2 - 1}{R_1 - 1} \tag{9.20}$$

Nếu như C_{M_1}/C_{M_2} có giá trị âm, về hoá lý là vô nghĩa. Điểm đẳng phí chỉ tồn tại khi R_1 và R_2 đều nhỏ hơn 1 hoặc đều lớn hơn 1. Trường hợp sau trên thực tế dĩ nhiên là không thể.

Phương trình (9.19) chỉ cho ta thành phần của polymer đồng trùng hợp. Về vận tốc đồng trùng hợp xin tìm đọc ở các tài liệu chuyên khảo.

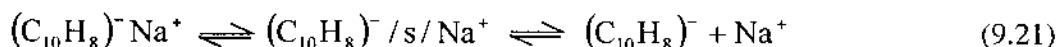
2.3. Trùng hợp ion

Trùng hợp ion cũng là những phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi, trong đó phần tử mang chuỗi là các ion. Quá trình phát triển mạch tiến hành theo sơ đồ:



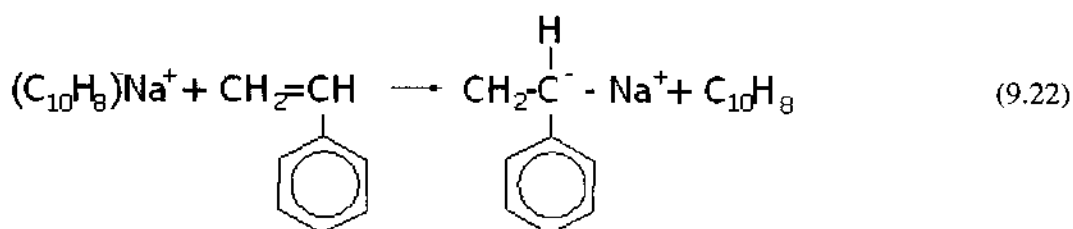
Hình 9.2: Đồng trùng hợp atyren (M1) với acrylonitril (M2). Thành phần tức thời của copolymer khi tăng tỷ số giữa các monomer. Các điểm đo và tính theo phương trình (9.19) với $R_1 = 0,41$ và $R_2 = 0,03$.

Các chất khởi đầu cho phản ứng trùng hợp anion đã được nghiên cứu tốt nhất là butyllitium $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Li}^+$ hoặc các naphtalid kim loại kiềm, như naphtalin natri, chúng phân ly từng phần:

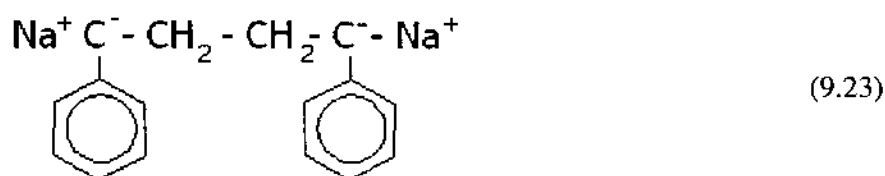


Trong đó các cặp tiếp xúc $(\text{C}_{10}\text{H}_8)^- \text{Na}^+$, các cặp ion đã phân ly nhờ dung môi (với một hay một số phân tử dung môi s) và các ion tự do đều có thể được hình thành. Sự cân bằng phân ly này chẳng những có ở phân tử chất khởi đầu mà cả ở các mạch đang phát triển $P^- \text{Na}^+$. Các anion đã phân ly đặc biệt rất hoạt động; động học của quá trình vì vậy chịu ảnh hưởng rất mạnh của cân bằng phân ly này.

Chẳng hạn styren phản ứng với naphthalin natrium và trước hết tạo thành một anion gốc:



Các anion này dimer hoá tạo thành rất nhanh các dianion và mạch được phát triển độc lập cả về 2 phía:



Do các điện tích của chúng là cùng dấu, nên các chuỗi phát triển mạch sẽ đẩy nhau, do đó không xảy ra phản ứng đứt mạch. Người ta gọi đó là các “polymer sống” (living polymers).

Nếu như một “polymer sống” nào đó tồn tại đủ lâu cho đến khi tiêu hao hết tất cả các monomer, thì độ trùng hợp của polymer tạo thành được cho bởi tỷ số monomer/ chất khởi đầu. Đối với chất khởi đầu loại butylnatrium, chỉ phát triển mạch về một phía, ta có:

$$P_n = \frac{C_{M,0}}{C_{I,0}} \quad (9.24)$$

Và tương tự, đối với chất khởi đầu như (9.23), thì:

$$P_n = \frac{2C_{M,0}}{C_{I,0}} \quad (9.25)$$

Nếu như chỉ để cho phản ứng tiến hành từ $t = 0$ đến $t = t$ rồi ngừng lại, chẳng hạn như bằng cách thêm nước thì phản ứng trùng hợp sẽ ngừng lại và có:

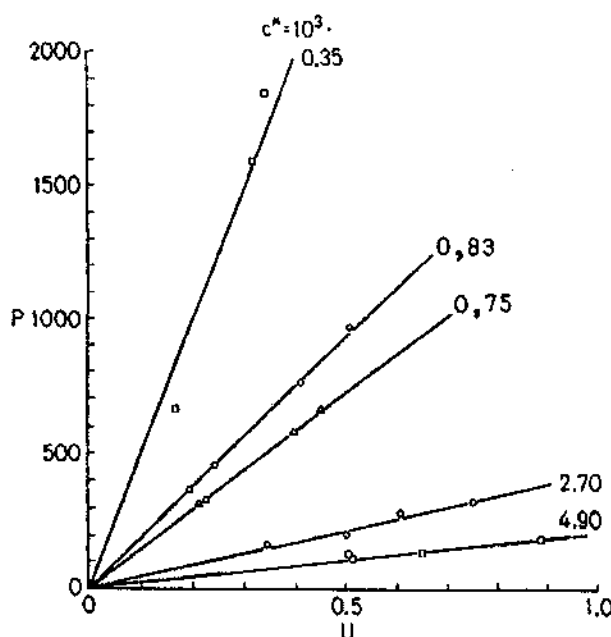
$$P_n = \frac{C_{M,0} - C_{M,t}}{C_{I,0}} \quad (9.26)$$

Độ trùng hợp P_n về nguyên tắc là tăng tuyến tính theo độ chuyển hoá. Hình 9.3 cho thấy quan hệ giữa P_n và độ chuyển hoá $U = 1 - \frac{C_M}{C_{M,0}}$ và ở đây phương trình (9.26) được xác

nhận bằng thực nghiệm, với C^* là nồng độ “mạch sống” và khi không có những tạp chất làm mất hoạt tính của mạch thì: $C^* = C_{I,0}$.

Đường cong phân bố khối lượng phân tử sẽ là phân bố Poisson khi không có phản ứng đứt mạch và phản ứng chuyển mạch. Khi có thể bỏ qua yêu cầu về thời gian của giai đoạn khởi đầu so với giai đoạn phát triển mạch ($r_{kd} \gg r_p$) thì lại thời điểm $t = 0$ tất cả các phân tử hoạt động đều có độ trùng hợp là 1 và số bước phát triển mạch cho mỗi một chuỗi, hay nói một cách khác là chiều dài động học của chuỗi cho các trung tâm chỉ phát triển về một phía là:

$$v = P_n - 1 \quad (9.27)$$



Hình 9.3: Tăng tuyến tính độ trùng hợp theo độ chuyển hoá ở các polymer “sống”.

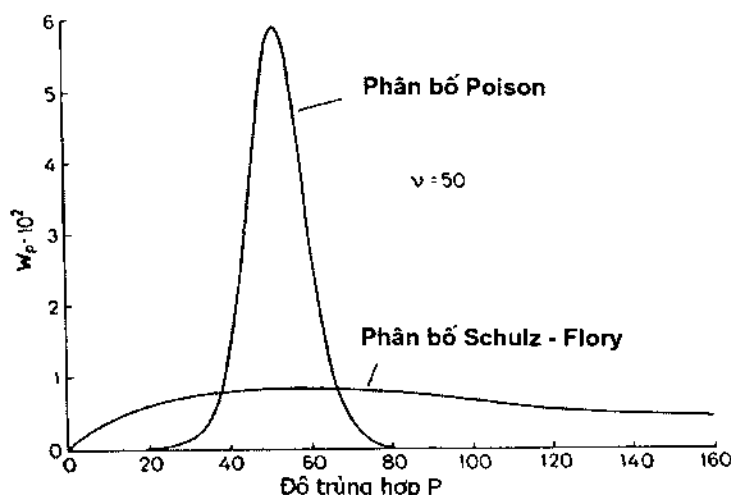
Phân khối lượng của tất cả các phân tử với độ trùng hợp P (phân bố khối lượng) sẽ là:

$$W_p = \frac{e^{-v} v^{(p-1)} \cdot P}{(P-1)!(v+1)} \quad (9.28)$$

ở loại hình phân bố này tính không đồng nhất:

$$u = \frac{v}{(v+1)^2} \approx \frac{1}{v} \quad (9.29)$$

Đường cong phân bố sẽ sắc, hẹp hơn khi độ trùng hợp tăng lên. Khác nhau giữa phân bố Poisson và phân bố Schulz – Flory đối với trùng hợp gốc được trình bày trên hình 9.4:



Hình 9.4: Phân bố poisson và phân bố xác suất (Schulz – Flory) với $v = 50$ theo phần khối lượng W_p đối với các phân tử có độ trùng hợp P .

Về trùng hợp kation và trùng hợp phối trí bằng xúc tác Ziegler – Natta và cả trùng hợp “polymer sống” xin bạn đọc tìm hiểu thêm ở các tài liệu chuyên khảo.

2.4. Phản ứng đa tụ và phản ứng trùng ngưng

Khác với phản ứng trùng hợp (kể cả trùng hợp gốc và trùng hợp ion), ở phản ứng đa tụ và trùng ngưng, các đại phân tử được hình thành do tương tác từng bậc của các monomer có ít nhất hai nhóm chức, hay các oligomer hoặc polymer tương tự.

Trường hợp trong quá trình phản ứng giữa các nhóm chức lại giải phóng ra một hợp chất phân tử thấp chẳng hạn như H_2O , người ta gọi là phản ứng trùng ngưng, nếu không thì là đa tụ. (Bảng 9.3).

Các nhóm chức chẳng hạn là A và B có thể nằm ở hai monomer dạng A – A và B – B hoặc nằm ở một monomer dạng A – B. Nếu như monomer lại có nhiều nhóm chức (số nhóm chức ≥ 3) thì polymer tạo thành sẽ có cấu trúc mạng không gian. Ở mọi bậc phản ứng, trên cơ sở thực nghiệm đã cho thấy rằng, khả năng phản ứng của các nhóm chức không phụ thuộc vào chiều dài mạch phân tử chứa nó.

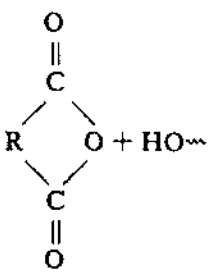
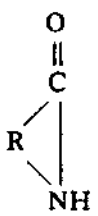
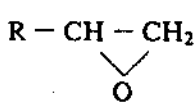
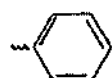
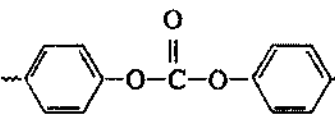
Gọi n_0 và n là số phân tử chứa 2 nhóm chức như ta đã đề cập đến ở trên tại thời điểm $t = 0$ và $t = t$. Số các nhóm chức tương ứng sẽ là $2n_0$ và $2n$, độ chuyển hoá được định nghĩa:

$$U = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (9.30)$$

chính là phần nhóm chức đã phản ứng cho đến thời điểm t . Trị số bằng số của độ trùng hợp chính là tỷ số giữa số các nhóm chức ban đầu và số nhóm chức hãy còn lại chưa phản ứng.

$$P_n = \frac{n_0}{n} = \frac{1}{1 - U} \quad (9.31)$$

Bảng 9.3: Các phản ứng điển hình giữa các nhóm chức ở các phản ứng trùng ngưng

TT	Chất phản ứng Các nhóm chức	Sản phẩm Loại hình liên kết trong polymer	Loại polymer
1	$\sim\text{COOH} + \text{HO}\sim$	$\sim\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim$	Polyester
2	 + $\text{HO}\sim$	$\text{HOOC}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim$	Polyester
3	$\sim\text{COOR} + \text{HO}\sim$	$\sim\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim$	Polyester
4	$\sim\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}\sim$	$\sim\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\sim$	Polyamid
5		$\sim\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\sim$	Polyamid
6	$\sim\text{COOR} + \text{H}_2\text{N}\sim$	$\sim\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\sim$	Polyamid
7	$\sim\text{OH} + \text{HO}\sim$	$\sim-\text{O}-\sim$	Polyeter
8		$\sim\text{O}\sim$	Polyeter
9	$\sim\text{NCO} + \text{HO}\sim$	$\sim\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim$	Polyurethar
10	$\sim\text{NCO} + \text{H}_2\text{N}\sim$	$\sim\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\sim$	Polyurê
11	 + COCl_2 + 		Polycarbona

Độ trùng hợp của các polymer đa tụ trong công nghiệp khoảng 100 đến 200 chỉ có thể đạt được ở độ chuyển hoá 99 – 99,5%. Chính vì vậy đương lượng các nhóm chức đưa vào phản ứng phải rất chính xác, sai lệch giữa chúng không được vượt quá 5% và cũng chính vì vậy monomer phải rất sạch. Vì vậy, để sản xuất nylon 66 người ta dùng muối kết tinh của axit adipic với hexametylendiamin (còn gọi là muối AH) với tỷ lệ 1:1. Với các monomer loại A – B đương lượng nhóm chức tất nhiên cũng được tự động điều chỉnh.

Việc thiết lập hàm phân bố khối lượng phân tử (theo phương pháp Flory) cũng là rất đơn giản về phương diện thống kê. Khi hình thành một phân tử chứa P đơn vị monomer, phải có p – 1 nhóm chức phản ứng (xác suất là U^{p-1}) và một nhóm còn lại tự do (xác suất 1 – U). Tính toán cho thấy hàm phân bố tính theo phần khối lượng w_p của các phân tử polymer có độ trùng hợp P như sau:

$$W_p = 1n^2 U.P.U^p \quad (9.32)$$

Nó tương ứng một cách hình thức với phương trình (9.14), trong đó xác suất α đối với bước phát triển mạch thay bằng xác suất U đối với bước kết hợp. Quá trình trùng hợp và đa tụ như vậy đều cho một dạng phân bố gọi là phân bố Schulz – Flory hoặc gọi là phân bố xác suất. Ở phản ứng đa tụ độ không đồng nhất cũng là:

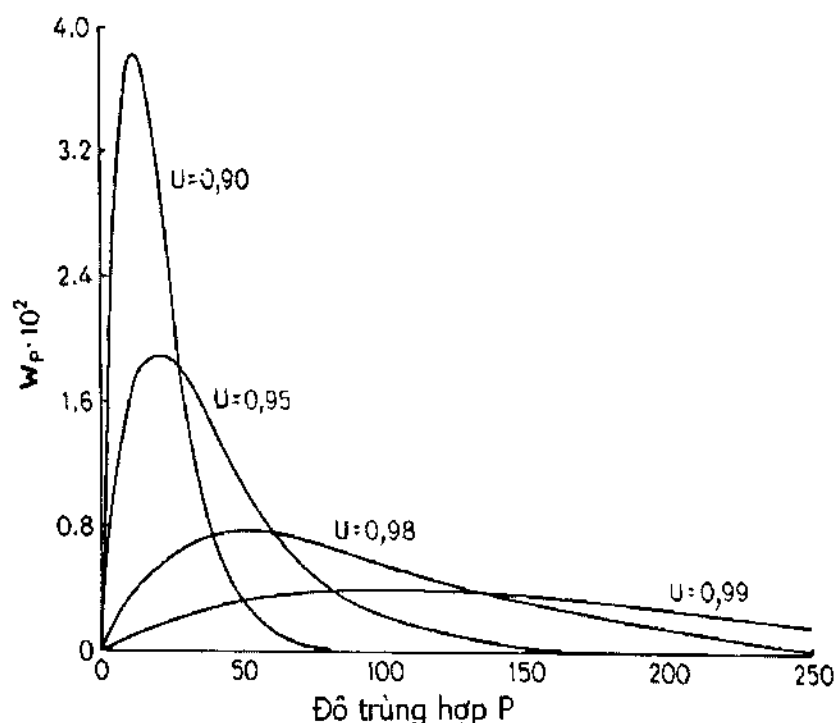
$$\frac{P_w}{P_n} - 1 = U = 1$$

Hình 9.5 cho thấy hàm phân bố (phương trình 9.32) với độ chuyển hoá U của các nhóm chức như là một tham số. Ở đây, có thể thấy rõ ràng độ trùng hợp cao chỉ khi đạt được độ chuyển hoá cao.

Bảng 9-4 cho thấy liên quan giữa độ chuyển hoá U và độ trùng hợp P_n (theo phương trình 9-31).

Bảng 9.4: Độ chuyển hoá nhóm chức và độ trùng hợp trung bình P_n

U	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,995	0,999
P_n	1	2	5	10	20	100	200	1000



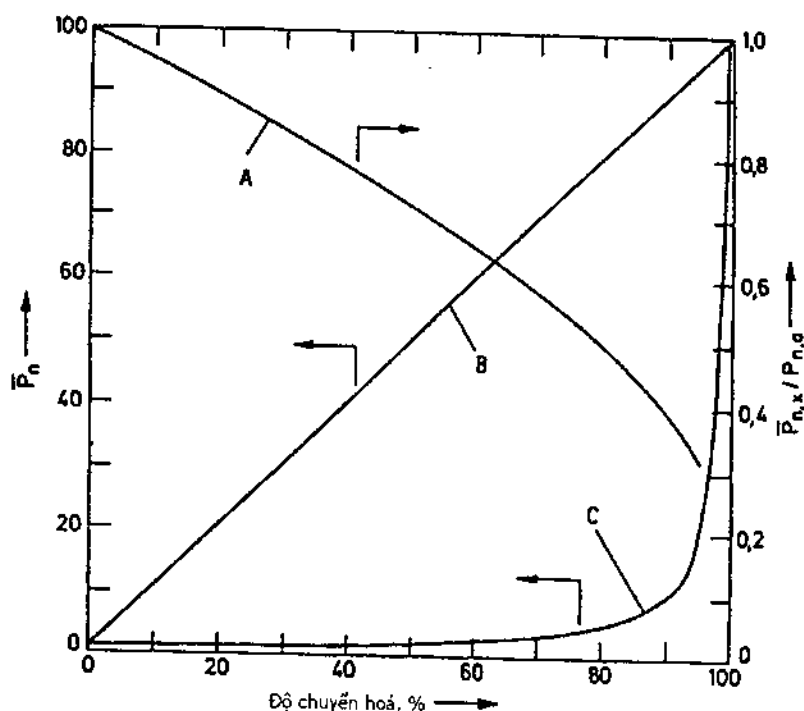
Hình 9.5: Phần khối lượng W_p như là hàm số của độ trùng hợp P của một polymer đa tụ mạch thẳng với các độ chuyển hoá khác nhau.

2.5. So sánh ba dạng phản ứng trùng hợp

Ở trùng hợp gốc và trùng hợp ion các phân tử monomer riêng rẽ sẽ ghép nối vào mạch đang phát triển, người ta nói, đó là quá trình *kết hợp các monomer*, có thể có hoặc không có đứt mạch. Ở phản ứng đa tụ và trùng ngưng khi độ chuyển hoá tăng lên, các polymer và oligomer sẽ kết hợp với nhau và người ta nói đó là quá trình *kết hợp các polymer*. Các cơ chế phản ứng khác nhau, như hình (9.6) cho thấy hình dạng rất khác nhau của đường cong độ trùng hợp – độ chuyển hoá.

III. ẢNH HƯỞNG CỦA CƠ CHẾ TRÙNG HỢP VÀ LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LÊN PHÂN BỐ KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ

Phân bố khối lượng phân tử một mặt phụ thuộc vào loại hình phản ứng trùng hợp: kết hợp monomer có hay không có phản ứng đứt mạch hoặc kết hợp polymer; mặt khác cũng được quyết định bởi loại thiết bị phản ứng polymer hoá đã sử dụng. Chúng ta xem xét hai trường hợp đơn giản: sự thủ tiêu phản ứng chuyển mạch và hiệu ứng gel ở trùng hợp gốc, giai đoạn khởi đầu rất nhanh ($r_{kd} \gg r_p$) ở trùng hợp anion, quan hệ tỷ lệ lượng rất chính xác sự thủ tiêu phản ứng trao đổi (ester hoá lại, amid hoá lại...) ở phản ứng kết hợp polymer.



Hình 9.6: Độ trùng hợp trung bình $\bar{P}_n$ như là hàm số của độ chuyển hoá khi trùng hợp gián đoạn và với những cơ chế trùng hợp khác nhau

- A: Kết hợp các monomer không có đứt mạch;
- B: Kết hợp các monomer có đứt mạch;
- C: Kết hợp các polymer.

Chúng ta chỉ cần chú ý trường hợp các thiết bị phản ứng đơn giản và có cấu trúc dòng lý tưởng. Chẳng hạn khuấy lý tưởng (đến vùng phân tử): thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn (BR), thiết bị kiểu đẩy lý tưởng (CPFR) và thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục (HCSTR). Thiết bị khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn và thiết bị đẩy lý tưởng có thời gian lưu hoàn toàn như nhau, cho nên ở đây ta xét chung.

Trong bảng 9.5 đưa ra kiểu kết hợp khác nhau của 3 loại phản ứng trùng hợp và đặc trưng phân bố khối lượng phân tử tương ứng với các loại hình kết hợp đó. Ở đây đã không đưa vào thiết bị khuấy lý tưởng “tách biệt” (SCSTR), mặc dù ở trong môi trường hỗn hợp polymer có độ nhớt rất cao, sự “khuấy trộn lý tưởng” chắc chắn là không thể hoàn toàn.

Ghi chú:

BR: Batch Reactor: thiết bị KLT làm việc gián đoạn.

CPFR: Continuous Piston Flow Reactor: thiết bị đẩy lý tưởng.

HCSTR: Homogeneously Stirred Tank Reactor: thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục. Khuấy trộn hoàn toàn.

SCSTR: Segregation Continuously Stirred Tank Reactor: thiết bị khuấy lý tưởng làm việc liên tục, trộn lẫn tách biệt toàn phần.

**Bảng 9.5: Phân bố khối lượng phân tử của phản ứng trùng hợp
trong các thiết bị phản ứng khác nhau**

Thiết bị phản ứng Phản ứng	Khuấy lý tưởng gián đoạn BR hoặc đẩy lý tưởng (CPFR)	Khuấy lý tưởng làm việc liên tục, ổn định khuấy trộn hoàn toàn HCSTR
1. Phản ứng kết hợp monomer có đứt mạch (ví dụ trùng hợp gốc)	1.1. Phân bố rộng hơn Schulz – Flory, tăng theo độ chuyển hoá	1.2. Phân bố Schulz – Flory $U = 2$ với $k = 1$ $U = 1,5$ với $k = 2$
2. Kết hợp monomer không đứt mạch (ví dụ trùng hợp anion)	2.1. Phân bố poisson với $r_{kd} \gg r_p$ Phân bố Gold với $r_{kd} < r_p$	2.2 Phân bố Schulz – Flory
3. Kết hợp polymer (ví dụ đa tụ)	3.1 Phân bố Schulz - Flory	3.2. Rộng hơn rất nhiều so với phân bố Schulz - Flory

3.1. Trùng hợp gián đoạn

3.1.1. Trùng hợp gốc trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng làm việc gián đoạn hay trong thiết bị kiểu đẩy lý tưởng

Ta xem xét trường hợp đơn giản: trùng hợp gốc đồng thể có đứt mạch thông qua phân ly và bỏ qua phản ứng chuyển mạch trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc gián đoạn. Trong thực tế công nghiệp thường quá trình phản ứng phần đầu đạt được độ chuyển hoá cao hoặc độ chuyển hoá hoàn toàn. Đồng thời vận tốc chung của phản ứng r_{th} và độ trùng hợp P_n cũng thay đổi và tỷ lệ với C_M theo các phương trình (9.8) và (9.12) tương ứng. Mặt khác:

$$C_M = C_{M,0} (1 - U) \quad (9.33)$$

và trung bình số của độ trùng hợp tại ở độ chuyển hoá U là:

$$P_{n,U} = \frac{k_p}{(k_{dm} \cdot r_{kd})^2} \cdot C_{M,0} (1 - U) = P_{n,0} (1 - U) \quad (9.34)$$

Hàm phân bố theo phần khối lượng W_p (phương trình 9.14) chuyển dạng thành:

$$W_p = \frac{1}{P_n^2} \cdot P \exp\left(-\frac{P}{P_n}\right) \quad (9.35)$$

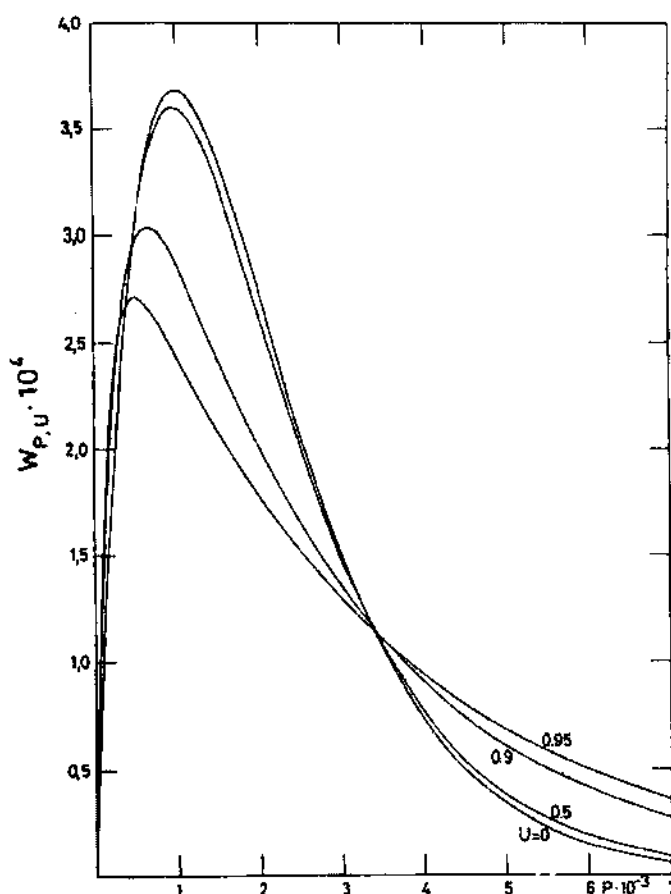
Từ phương trình (9.34) và (9.35) cho thấy phần khối lượng của polymer với độ trùng hợp P được hình thành trong một vi phân của độ chuyển hoá từ U đến $U + dU$

$$W_{p,U} = \frac{1}{P_{n,0}^2 (1-U)^2} \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{P}{P_{n,0}(1-U)}\right) \quad (9.36)$$

Biểu diễn phương trình (9.36) lên đồ thị, ta thu được toàn cảnh của hình 9.5. Với polymer hình thành tức thời, người ta thu được dạng phân bố tương tự phân bố Schulz-Flory với độ không đồng nhất $U = 1$ nhưng giá trị trung bình $P_{n,U}$ ngược lại đối với phản ứng đa tụ, với độ chuyển hoá tăng dần lại luôn nhỏ hơn.

Phần khối lượng $W_{p,U}$ của polymer có độ trùng hợp P , được hình thành trong khoảng $0 - U$ có kể đến yếu tố chuẩn hoá $1/U$ là:

$$W_{p,U} = \frac{1}{U} \int_0^U W_{p,U} \cdot dU \quad (9.37)$$



Hình 9.7: Hàm phân bố phần khối lượng $W_{p,U}$ của polymer tạo thành cho đến độ chuyển hoá U – Hàm số: Độ chuyển hoá U , $\bar{P}_{n,U} = 1000$ và $k = 1$.

thay phương trình (9.36) vào, ta có hàm phân bố theo phần khối lượng đối với tích phân theo độ chuyển hoá từ 0 đến U , polymer được hình thành:

$$W_{P,U} = \frac{1}{U} \cdot \frac{1}{P_{n,0}} \left[\exp\left(-\frac{P}{P_{n,0}}\right) - \exp\left(-\frac{P}{P_{n,0}(1-U)}\right) \right] \quad (9.38)$$

Hình 9.7 Phản ánh các phân bố tính theo phương trình (9.38). Về nguyên tắc, nó mô tả tổng của các phân bố khác nhau trên hình 9.5 và vì vậy khi độ chuyển hoá tăng lên thì lại càng không đồng nhất hơn. Để làm rõ vấn đề, các đường cong được tính sao cho ở độ chuyển hoá U, độ trùng hợp đạt được $\bar{P}_{n,U} = 1000$.

Tích phân của polymer được hình thành ở độ chuyển hoá 50% đã là khá không đồng nhất. Từ phương trình (9.38) cho phép tính được dạng của đường cong tích phân độ trùng hợp $\bar{P}_{n,U}$ (hình 9.7) và tính không đồng nhất U theo độ chuyển hoá.

3.1.2. Polymer hoá sống – living polymerisation trong thiết bị phản ứng gián đoạn

Các mối quan hệ là hoàn toàn khác ở quá trình trùng hợp anion không có đứt mạch (living polymerisation). Ở đây, một mặt chuỗi đã được khởi đầu lớn lên liên tục; độ trùng hợp và phân bố khối lượng phân tử của polymer tạo thành tức thời trong một vi phân của độ chuyển hoá U đến U + dU và tích phân tổng thể trong miền từ U = 0 đến U = U là như nhau. Theo phương trình (9.26) $P_{n,U}$ tăng tuyến tính với U. Phân bố khối lượng phân tử theo phương trình (9.28) là phân bố Poisson, và với độ trùng hợp càng tăng, cũng có nghĩa là độ chuyển hoá càng cao, càng đồng nhất hơn (phương trình 9.29).

3.1.3. Đa tụ trong thiết bị phản ứng gián đoạn

Kể cả ở phản ứng đa tụ, tất cả các phân tử đều mất nhóm chức của chúng trong quá trình chuyển hoá thông qua phản ứng từng bậc. Độ trùng hợp trung bình sẽ tăng theo độ chuyển hoá (xem phương trình 9.31, hình 9.5 và bảng 9.4). Phân bố khối lượng phân tử tương ứng phương trình (9.32) ở những độ chuyển hoá cao là phân bố Schulz – Flory với độ không nhất là 1.

3.2. Trùng hợp liên tục

Theo Denbig, quá trình tiến hành phản ứng trùng hợp trong các thiết bị phản ứng liên tục phân bố khối lượng phân tử chịu hai ảnh hưởng trái ngược nhau. Tính không đối về thành phần, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng làm hẹp và thời gian lưu lại làm rộng đường cong phân bố. Nếu như thời gian sống của phân tử hoạt động là ngắn so với thời gian lưu thì ảnh hưởng thứ nhất chiếm ưu thế và người ta sẽ thu được sản phẩm polymer có phân bố khối lượng phân tử hẹp hơn so với khi dùng thiết bị gián đoạn. Ngược lại, thời gian sống của các trạng thái hoạt động lại bằng hoặc lớn hơn thời gian lưu thì hiệu ứng thứ hai sẽ chiếm ưu thế và người ta thu được polymer sản phẩm có phân bố khối lượng phân tử rộng hơn so với trường hợp dùng thiết bị phản ứng gián đoạn.

Ở quá trình trùng hợp gốc, thời gian sống của các thể hoạt động (chính là các gốc đang phát triển) khoảng chừng 1 giây (s), cho nên trên thực tế là rất nhỏ hơn thời gian lưu τ .

Ở phản ứng đa tụ và phản ứng trùng hợp ion (living polymerisation) ngược lại thời gian sống của thể hoạt động về nguyên lý là gần bằng thời gian lưu.

Dọc theo thiết bị phản ứng kiểu ống, về phương diện không gian đều là các trạng thái như nhau chảy qua, giống hệt như các trạng thái về thời gian ở thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn. Ở đây, các đường cong ở hình 9.7 cũng đúng, trong đó U là độ chuyển hoá và đạt được giá trị là 1 qua một khoảng chiều dài nhất định.

3.2.1. Trùng hợp gốc trong thiết bị kiểu khuấy, làm việc liên tục

Phản ứng trùng hợp gốc xảy ra trong thiết bị kiểu khuấy lý tưởng làm việc liên tục với vận tốc trùng hợp r_{th} không đổi và độ trùng hợp trung bình P_n cũng không thay đổi. Phân bố khối lượng phân tử tương ứng phân bố Schulz – Flory. Và đúng theo phương trình (9.8), (9.12) và (9.14), người ta nhận được những giá trị, tương tự như đã nhận được ở phản ứng trùng hợp trong thiết bị làm việc gián đoạn và ở trong một khoảng hẹp của độ chuyển hoá.

Nói chung trùng hợp gốc trong các thiết bị phản ứng làm việc liên tục kiểu ống (đẩy lý tưởng) hoặc trong dãy ghép nối tiếp nhiều thiết bị khuấy lý tưởng sẽ thu được những polymer có phân bố khối lượng phân tử rất rộng hơn (tính không đồng nhất rất cao) so với khi tiến hành phản ứng trong thiết bị phản ứng kiểu khuấy. Thiết bị phản ứng kiểu ống, hoặc dãy ghép nối tiếp các thiết bị kiểu khuấy, ngược lại, để có thể đạt được độ chuyển hoá monomer cao hơn, lại rất thích hợp.

3.2.2. “Trùng hợp sống” (living polymerisation) liên tục

“Trùng hợp sống” (trùng hợp ion) – living polymerisation không có đứt mạch, như đã trình bày ở phần trên, với các phân tử hoạt động có thời gian sống rất lâu và khi tiến hành phản ứng trong các thiết bị làm việc gián đoạn, tạo ra các polymer có phân bố khối lượng phân tử theo phân bố Poisson và rất hẹp. Khi tiến hành phản ứng trùng hợp trong thiết bị phản ứng làm việc liên tục, khuấy lý tưởng thì vì các phân tử thể tích trong thiết bị phản ứng sẽ có thời gian lưu khác nhau cho nên polymer thu được có phân bố khối lượng phân tử rộng hơn, và theo phân bố Schulz – Flory, như ở hình 9.4.

3.2.3. Trùng ngưng liên tục

Ở phản ứng trùng ngưng, bao giờ cũng phải đạt được độ chuyển hoá cao các nhóm chức, khi muốn hướng tới khối lượng phân tử lớn. Bởi vì thiết bị phản ứng kiểu khuấy làm việc liên tục là không phù hợp với độ chuyển hoá rất cao cho nên ở đây người ta hoặc tiến hành phản ứng trong thiết bị kiểu ống hoặc trong dãy thiết bị kiểu khuấy ghép nối tiếp. Phụ thuộc vào mật độ phân bố thời gian lưu trong hệ thống thiết bị phản ứng mà tạo nên những polymer có phân bố khối lượng phân tử rộng. Trong thực tế các phản ứng chuyển hoá ester và amid hoá (phương trình 9.43) thường có hình ảnh của phân bố Schulz – Flory.

IV. KỸ THUẬT TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG POLYMER HOÁ

Trong khuôn khổ của một mục này, không thể trình bày một cách đầy đủ tính đa dạng của các thiết bị phản ứng và công nghệ tiến hành phản ứng polymer hoá mà chỉ trình bày ra đây một số ví dụ.

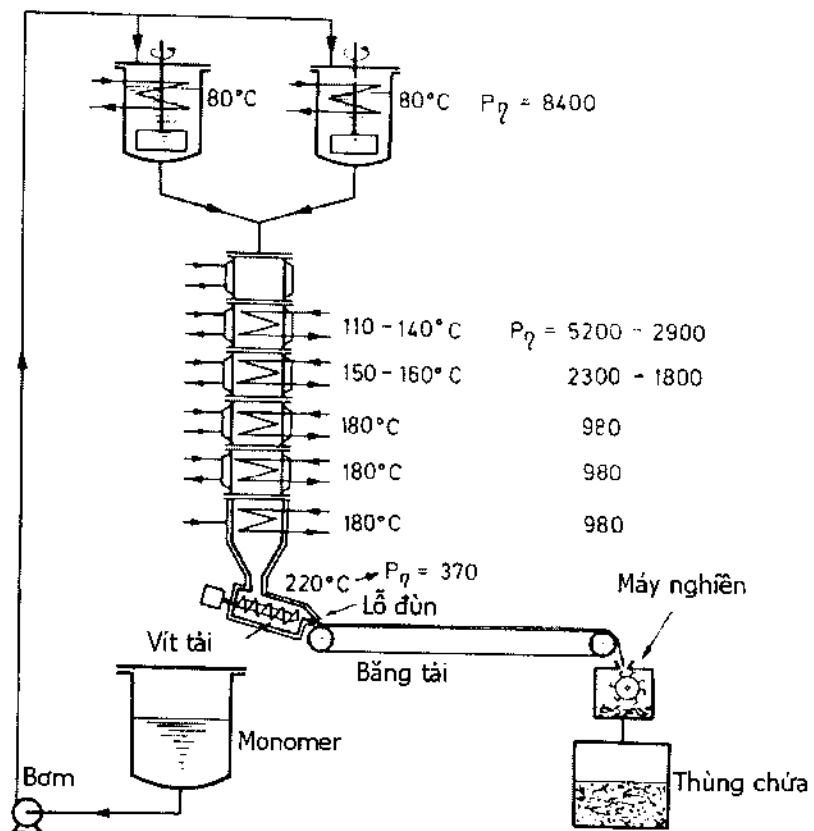
4.1. Trùng hợp khối liên tục polystyren

Như đã biết, việc tách chỉ một ít monomer còn lại sau phản ứng ra khỏi khối polymer đã là rất phức tạp, cho nên ở một dây chuyền công nghệ trùng hợp liên tục polystyren người ta cố gắng đạt đến độ chuyển hoá hoàn toàn monomer. Như đã xem xét ở các phần trước về các thiết bị phản ứng làm việc liên tục, người ta hướng tới sử dụng thiết bị kiểu ống hoặc dây thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp. Hình 9.8 trình bày dây chuyền công nghệ sản xuất polystyren bao gồm 02 thiết bị khuấy lý tưởng song song ghép nối tiếp với một “Tháp phản ứng” có phân bố thời gian lưu tương tự như một thiết bị kiểu khuấy lý tưởng.

Để đối phó với việc tăng độ nhớt rất mạnh theo tiến trình của phản ứng polymer hóa người ta khống chế nhiệt độ của hệ : 80°C ở hai thiết bị khuấy lý tưởng đầu dây chuyền và 220°C ở lối ra khỏi tháp trùng hợp. Độ chuyển hoá đạt khoảng 40% ở thiết bị khuấy và 100% ở lối ra của tháp phản ứng. Chẳng những chỉ có nhiệt độ mà nồng độ monomer cũng thay đổi rất mạnh và theo phương trình (9.12), chúng gây ảnh hưởng rất lớn lên độ trùng hợp P . Trên hình 9.8 cũng ghi độ trùng hợp P_n (xác định theo độ nhớt) trong từng bậc của thiết bị trùng hợp. Ra khỏi thiết bị phản ứng, polymer có độ trùng hợp trung bình là $\bar{P}_n = 2700$ nhưng chứa những phần rất khác nhau: phần có độ trùng hợp rất cao ($P_n = 8400$) và rất thấp ($\bar{P}_n = 370$). Thiết bị trùng hợp kiểu tháp này cho sản phẩm polystyren có phân bố khối lượng phân tử rất rộng.

Với một mục đích sử dụng nhất định, polystyren có phân bố khối lượng phân tử hẹp thì tốt hơn. Khi đó người ta sử dụng thiết bị phản ứng trùng hợp kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục, đảm bảo chẳng những nhiệt độ mà cả ở nồng độ monomer trong vùng phản ứng là không đổi. Để cho vận tốc vận tốc phản ứng trùng hợp tổng thể r_{th} không quá nhỏ, không được phép lựa chọn nồng độ ổn định của monomer là quá thấp. Như vậy ra khỏi thiết bị phản ứng trùng hợp phải phân riêng monomer chưa chuyển hoá rồi tinh chế và hồi lưu lại thiết bị phản ứng. Quá trình đó được tiến hành trong thiết bị đun khối phản ứng hoặc trong một thiết bị phân riêng chân không, ở đó dòng dung dịch polymer được phân chia thành từng dòng nhỏ qua các đĩa lỗ, làm cho monomer còn lại được khuếch tán nhanh ra khỏi các dòng dung dịch polymer rất mịn.

Polymer nóng chảy đã tách monomer được vận chuyển nhờ các bơm bánh răng.



Hình 9.8: Dây chuyền công nghệ sản xuất polystyren.

4.2. Trạng thái động lực của một thiết bị phản ứng trùng hợp (polymer hoá) liên tục

Chúng ta đã thấy là việc rút nhiệt ra khỏi khối polymer, đặc biệt ở những thiết bị polymer hoá cỡ lớn là rất khó khăn, và nếu như nhiệt lấy ra khỏi khối phản ứng ít hơn nhiệt do phản ứng toả ra thì nhiệt độ khối phản ứng sẽ tăng lên. Trong hệ kín, áp suất cũng đồng thời tăng lên và rất nguy hiểm. Đối với vận hành các thiết bị polymer hoá cỡ lớn, một vấn đề rất quan trọng cần phải biết đó là: độ chuyển hoá - và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng sẽ tăng lên như thế nào khi có một biến động về trao đổi nhiệt.

Vấn đề này rất khó nghiên cứu bằng thực nghiệm: với thiết bị phản ứng nhỏ rất khó đảm bảo điều kiện đoạn nhiệt và thực nghiệm ở thiết bị công nghiệp thì cũng không đảm bảo an toàn. Ở đây người ta phải giải quyết vấn đề bằng mô phỏng thông qua các mô hình toán học. Trước hết, mô tả các đường cong độ chuyển hoá - thời gian ở các nhiệt độ khác nhau với những mô hình động học hình thức. Sau đó thiết lập phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt bằng máy tính. Thông qua việc thế một vài giá trị bằng số khác nhau của những thông số như: nhiệt độ làm việc, độ chuyển hoá khi bắt đầu có biến động, sự thay đổi truyền nhiệt (rút nhiệt) thông qua biến động, thời gian biến động, hiện tượng cắt dòng cung cấp và phương thức tiến hành quá trình liên tục, người ta có thể xây dựng mô hình của quá

trình. Tín hiệu trả lời có thể là ở dạng các đường cong độ chuyển hoá - thời gian hoặc các đường cong nhiệt độ - thời gian.

Phương pháp tính toán cũng như là các phương pháp giải quyết bài toán cơ bản đã trình bày ở chương 3, kể cả tính ổn định của các thiết bị khuấy lý tưởng cũng đã được trình bày ở chương 3 của giáo trình này. Với quá trình polymer hoá người ta có thể xây dựng đồ thị Q/T tương tự và những chỉ tiêu ổn định về thống kê cũng tương tự. Trong đó, cần phải mô tả nồng độ monomer theo độ chuyển hoá U và đại lượng:

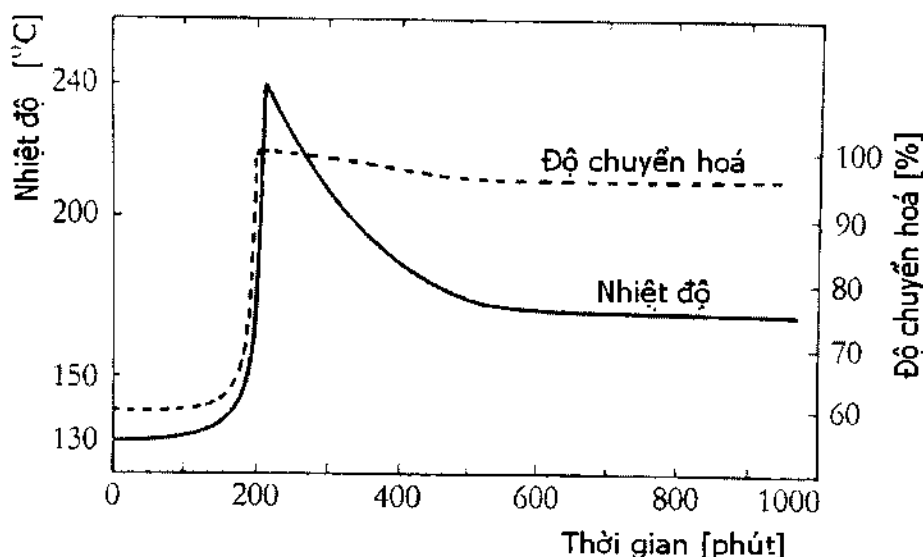
$$q = \frac{k_w \cdot A_w}{V_R \cdot \rho} \left[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1} \right] \quad (9.39)$$

được định nghĩa như là nhiệt trao đổi riêng của thiết bị phản ứng.

Tính không ổn định thống kê được chứng tỏ ở thiết bị phản ứng khi có một biến động nhỏ đi từ một điểm không bền B trên hình 3.24 giữa một trong 2 trạng thái ổn định A và C. Trạng thái chuyển tiếp tính theo mô hình toán như trên hình 9.9 là do nhiệt độ của chất tải nhiệt bị cao lên 2°C . Thiết bị phản ứng ra ngoài chế độ làm việc bình thường trong đó với một khoảng thời gian rất ngắn độ chuyển hoá tăng lên đến gần 100% và sau đó không tuân hoàn đến giá trị ổn định cuối cùng tương ứng với điểm C trên hình 3.24.

Dạng tương tự là giảm nhiệt độ chất tải nhiệt xuống 2°C như sau điểm A.

Trạng thái ổn định về thống kê nhưng lại không ổn định về động lực lại là hoàn toàn khác. Tương tự như đã trình bày ở hình 3.25, ở đây chỉ cần một biến động rất nhỏ của nhiệt độ chất tải nhiệt, lập tức sinh ra những dao động đủ lớn của nhiệt độ và độ chuyển hoá của phản ứng.



Hình 9.9: Trạng thái chuyển tiếp khi nâng nhiệt độ tác nhân làm nguội từ 85 lên 87°C từ B ($U = 0,6$; $T^E = 130^\circ\text{C}$) đến C ($U = 0,96$, $T^E = 170$).

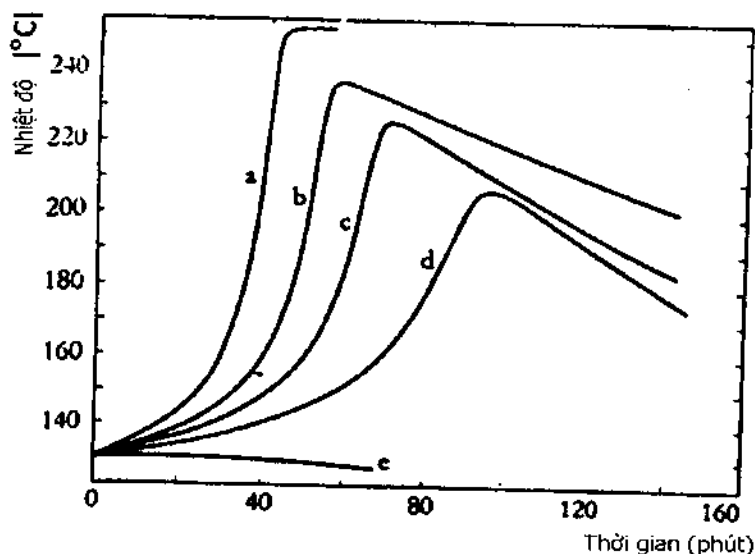
Người ta cũng có thể thông qua thay đổi nhiệt độ và thời gian lưu ở các tiêu chuẩn ổn định, đã trình bày ở các phần trước để mô tả các giới hạn của ổn định thống kê và ổn định động lực, trên đồ thị $T - t$. Đối với ví dụ đã chọn ở đây: trùng hợp khối polystyren, cho thấy rằng tất cả các trạng thái làm việc lý thú về kỹ thuật đều không ổn định cả về thống kê và về động lực. Một phương thức làm việc ổn định của thiết bị phản ứng ở đây chỉ có thể đạt được thông qua một quá trình điều chỉnh thích hợp. Việc nghiên cứu các nhiễu công nghệ do vậy có một ý nghĩa cực kỳ to lớn.

Các “nhiều công nghệ” lớn đối với các thiết bị phản ứng có thể là:

- 1) Dòng tiếp liệu và tháo liệu bị cắt đột ngột.
- 2) Năng suất làm nguội bị giảm thông qua bề mặt truyền nhiệt. Trường hợp bất lợi có thể mất toàn bộ hệ thống làm nguội.

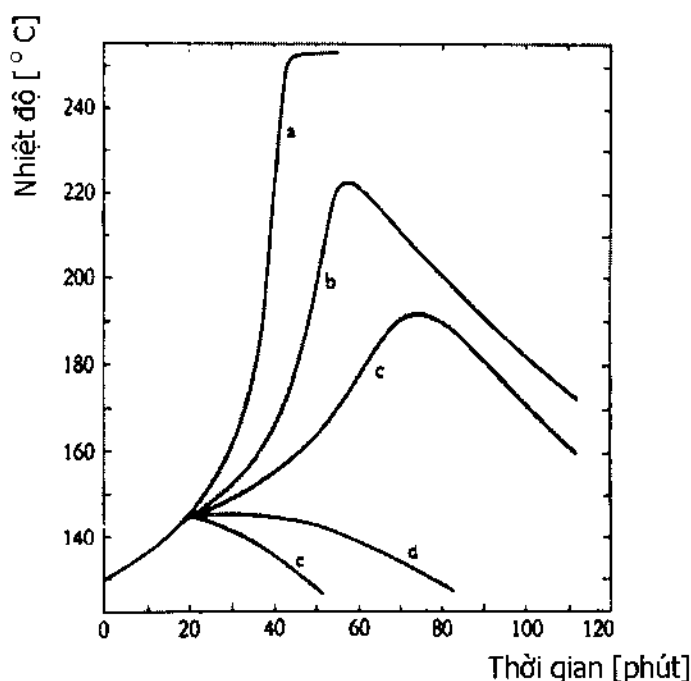
Cả hai loại nhiễu này cũng có thể xuất hiện cùng một lúc, sau đây ta xem xét một vài trường hợp.

Hình 9.10 cho thấy phân bố nhiệt độ theo thời gian khi dòng vào và dòng ra bị cắt hoàn toàn (trường hợp hỏng bơm) và với năng suất thoát nhiệt q khác nhau. Đường cong (a) cho trường hợp dòng cấp monomer và làm nguội bị cắt hoàn toàn, nghĩa là hệ như là đoạn nhiệt. Đường cong (c) cho trường hợp chỉ có dòng cấp bị cắt hoàn toàn năng suất làm nguội đảm bảo là q_c , như trường hợp hệ ổn định. Từ các đường cong cho thấy rằng, khi sự cố nhiễu xuất hiện, tại thời điểm $t = 0$, nhiệt độ bên trong thiết bị phản ứng ban đầu tăng chậm, sau đó tăng nhanh hơn. Đồng thời độ chuyển hoá cũng tăng vượt qua giá trị đạt được ở trạng thái ổn định, thiết bị phản ứng không hoạt động nữa. Đường cong (e) cho thấy rằng, khi dòng cung cấp bị cắt, nhiệt tải làm nguội phải tăng lên đến 1,8 lần, nếu như hoàn toàn không muốn để cho nhiệt độ của khối phản ứng tăng lên.



Hình 9.10: Đường cong nhiệt độ - thời gian khi mất dòng tiếp liệu monomer trong những điều kiện làm nguội khác nhau. Điểm làm việc: $U = 0,6$, $T^e = 130^\circ\text{C}$.

Hình 9.11 cho thấy hình ảnh của một trường hợp khác: thiết bị phản ứng ra khỏi chế độ làm việc bình thường trong một thời gian đủ dài (đến 20 phút) sau đó lại làm nguội tiếp tục nhưng dòng cấp vẫn ngắt. So với những gì ở hình (9.10) thì cần thiết phải có những thay đổi rất lớn về nhiệt tải làm nguội riêng q để có thể đạt được những thay đổi tương tự trong phân bố nhiệt độ.



Hình 9.11: Đường cong nhiệt độ - thời gian khi mất dòng tiếp liệu và làm nguội, và làm nguội lại sau 20 phút với năng suất làm nguội khác nhau:

Điểm làm việc: $U = 0,6$; $T^E = 130^\circ\text{C}$; $q = q_{st}$; a: $q = 0$; b: $q = 1,689q_{st}$; c: $q = 2,31.q_{st}$; d: $q = 3,16.q_{st}$; e: $q = 4,12.q_{st}$.

Bảng 9.6 tổng hợp những trường hợp trong đó thiết bị phản ứng đã bị ngừng trong những khoảng thời gian dài, ngắn khác nhau và sau đó, chỉ làm nguội tiếp tục chứ không cấp dòng vào. Trong bảng đã cho nhiệt tải làm nguội riêng q khi đã chặn được quá trình tăng nhiệt độ. Dòng thứ nhất và dòng thứ ba của bảng tương ứng đường cong (e) hình 9.11 cũng như đường cong (d) hình 9.10. Người ta nhận thấy rằng khi thời gian ngừng thiết bị càng dài, cần phải có một nhiệt tải làm nguội càng lớn để chặn sự cố.

Tất nhiên những kết quả đã chỉ ra ở trên chỉ cho trường hợp lựa chọn tùy ý (tự do) những giá trị bằng số của điểm vận hành, nhiệt độ dòng vào và nhiệt tải riêng q_{st} . Tính toán cũng có thể lặp lại cho những trị số bằng số khác với những tiêu hao thời gian tính toán không lớn, chẳng hạn hậu quả của nhiễu về độ chuyển hoá, nhiệt độ và tất nhiên sẽ là áp suất trong thiết bị phản ứng và cần phải dự trữ nhiệt tải làm nguội là bao nhiêu để có thể ngăn chặn được sự cố đó.

Bảng 9.6: Ngăn chặn khả năng dừng thiết bị phản ứng sau những khoảng thời gian dừng khác nhau.
Điểm làm việc: $U = 0,6$ $T^E = 130^\circ\text{C}$; $q = q_{st}$.

Thời gian ngừng (phút)	Để dập, ngăn chặn sự cố cần q/q_{st}	Nhiệt độ khi thiết bị dừng ($^\circ\text{C}$)
(1)	(2)	(3)
0	1,79	130
10	2,31	136
20	3,16	145
30	8,68	162
35	10,0	181,5

4.3. Đồng trùng hợp styren/acrylonitril

Ở phản ứng đồng trùng hợp, như đã trình bày ở trên, polymer đồng trùng hợp (copolymer) sẽ có thành phần khác với thành phần của hỗn hợp monomer. Khi đồng trùng hợp gián đoạn, các monomer sẽ kết hợp chậm hơn, và thành phần của copolymer vì vậy sẽ dịch chuyển theo độ tăng độ chuyển hoá. Theo Skeist ^{*/}, thành phần của copolymer khi đồng trùng hợp hai monomer sẽ là một hàm số của độ chuyển hoá và tính được thông qua tích phân:

$$\ln \frac{M}{M_0} = \int_{f_{l,0}}^{f_l} \frac{df_l}{(F_l - f_l)} \quad (9.40)$$

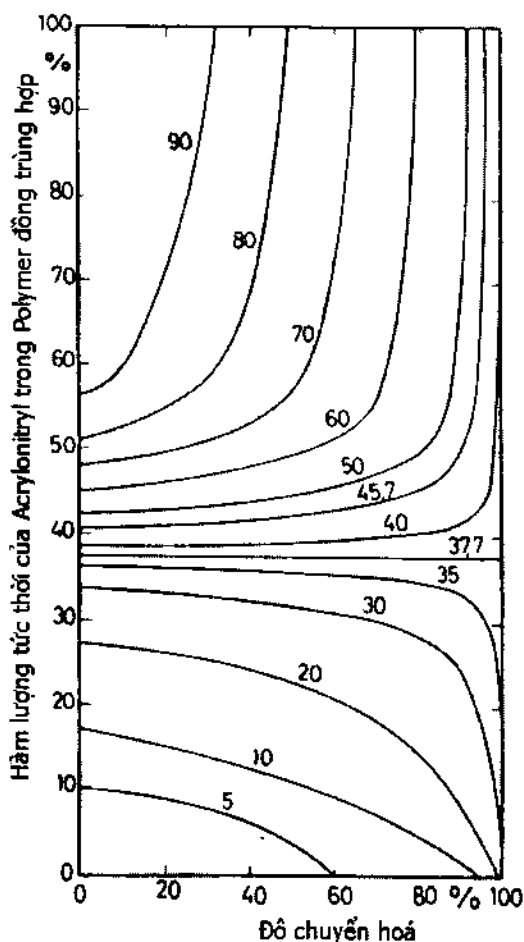
Trong đó M là số mol của cả 2 monomer, f_l là phần mol của monomer M_l trong hỗn hợp monomer và F_l là phần mol của monomer M_l trong copolymer vừa hình thành. Trên thực tế việc tính toán được tiến hành như sau: Từ các thông số đồng trùng hợp đo được hoặc đã biết, người ta tính các cặp giá trị f_l và F_l và đưa lên đồ thị như hình 9.12. Với các cặp giá trị có được từ mô tả trên đồ thị, tính $\frac{1}{F_l - f_l}$ và xây dựng đồ thị tương ứng với f_l . Tích phân

bằng đồ thị theo phương trình (9.40) sẽ cho ta $\ln \frac{M}{M_0}$ và độ chuyển hoá tương ứng. Ngày

nay việc tiến hành lấy tích phân thường bằng phương pháp số, trong đó kết hợp phương trình (9.19) và phương trình (9.40). Người ta đi đến một mô tả như hình 9.12 như là hệ quả của hình 9.2 thành phần tức thời của copolymers như là hàm số của độ chuyển hoá.

Từ hình 9.12 thấy rằng, chỉ tại điểm “đẳng phí” và phần mol của acrylonitril khoảng 38% thành phần của copolymer là không đổi đối với mọi độ chuyển hoá. Ở tất cả các hỗn hợp monomer khác sẽ xuất hiện các copolymers không đồng nhất, trong đó những copolymer

^{*/}: I.Skeist J.Amer.Chem.Soc. 68(1946)1053,

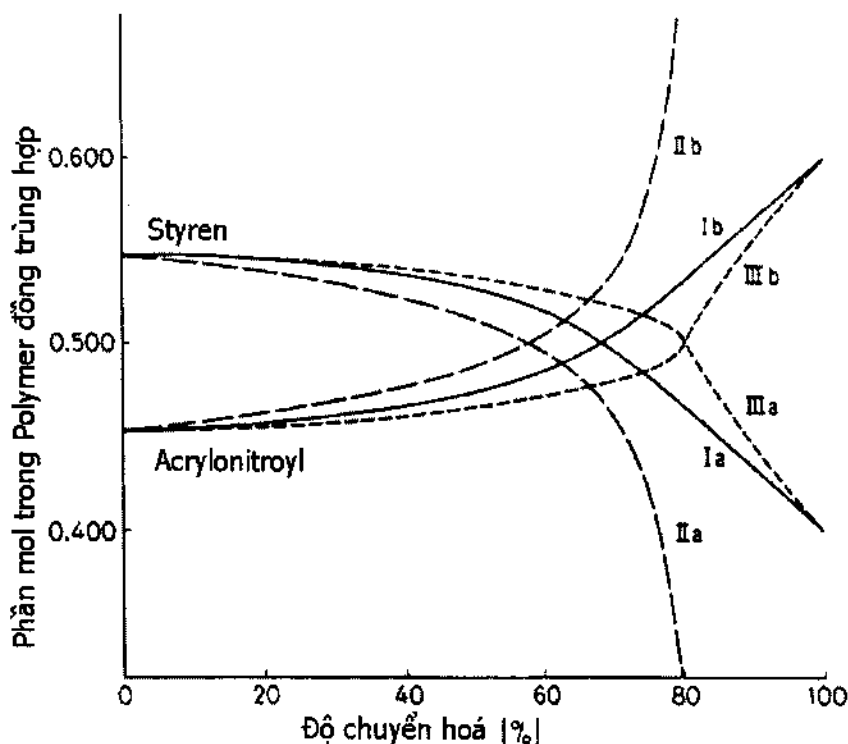


Hình 9.12: Đồng trùng hợp styren – acrylonitril – thành phần tức thời của polymer đồng trùng hợp như là 1 hàm số của độ chuyển hoá.

Tham số: phần mol của acrylonitril trong hỗn hợp monomer tính theo hình 9.2 và phương trình 9.40.

hình thành ngay khi mới tiến hành đồng trùng hợp có thành phần khác với copolymer hình thành vào gần cuối quá trình. Về phương diện kỹ thuật, đó là điều không mong muốn, chẳng hạn khi đồng trùng hợp styren/acrylonitril, bởi vì chỉ cần khác nhau 4% - 5% phần mol trong thành phần của copolymer, cũng đủ làm cho chúng không tương hợp với nhau nữa. Hậu quả của việc không tương hợp là làm cho chúng bị tách nhau ra (không thể trộn hợp), gây vẩn đục... rất bất lợi, bởi vì các copolymes trong như kính hoặc nhuộm màu đồng đều, trong suốt,... chiếm một phần rất lớn trong các sản phẩm polymer trên thị trường. Cho nên khi bắt đầu nghiên cứu một sản phẩm copolymer, chúng đều có thành phần azeotrope (đẳng phí). Khi người ta muốn điều chỉnh từ đó hoặc muốn sản xuất một copolymer đồng nhất từ monomer, thì do tình trạng của các thông số đồng trùng hợp là không tạo thành hỗn hợp đẳng phí (azeotrop), người ta có thể đạt được điều đó bằng cách tiến hành đồng trùng hợp trong một thiết bị phản ứng kiểu khuấy lý tưởng, làm việc liên tục. Ở trạng thái ổn định của thiết bị phản ứng, nồng độ các monomes C_{M1} và C_{M2} là không thay đổi và sẽ hình thành nên

một copolymer đồng nhất. Thành phần của nó trong điều kiện thành phần dòng monomes cung cấp không đổi chỉ phụ thuộc vào độ chuyển hoá ổn định trong thiết bị và có thể tính toán được nhờ phương trình đồng trùng hợp (9.19) và các phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt. Hình 9.13 cho thấy hàm lượng atyren và acrylonitryl của copolymer được sản xuất liên tục, phụ thuộc vào độ chuyển hoá (đường cong I) và đồng thời thành phần vi phân (đường cong II) và tích phân (đường cong III) của copolymer được sản xuất bằng phương pháp gián đoạn. Điểm gãy trên đường cong III cho thấy rằng, bởi vì từ độ chuyển hoá 80% (0,8) chỉ còn hình thành polyacrylonitryl (so với hình 9.12).

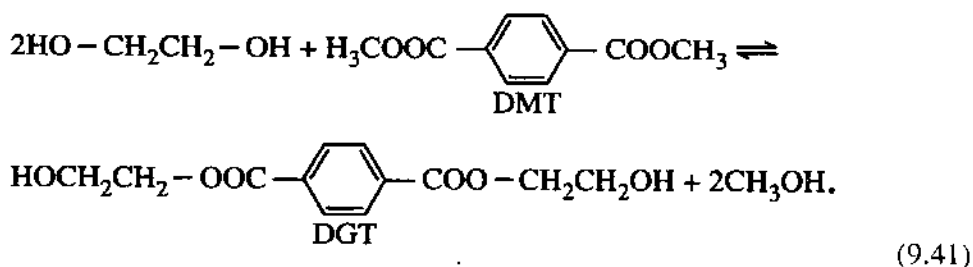


Hình 9.13: Phụ thuộc của thành phần copolymer vào độ chuyển hoá thành phần monomer trong hỗn hợp ban đầu có 4% styren và 60% acrylonitryl.

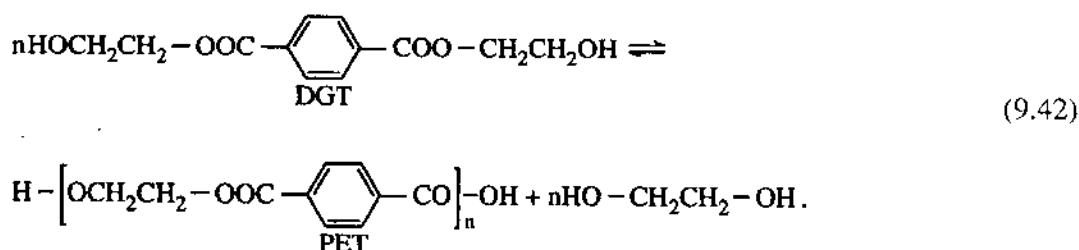
4.4. Sản xuất liên tục polyetylenterephtalat

Một ví dụ lý thú cho phản ứng đa tụ đó là sản xuất liên tục polyetylenterephtalat (PET) từ dimetyl - terephtalat (DMT) và glycol. DMT thường được chọn làm nguyên liệu vì nó rất dễ làm sạch, dễ tinh chế. Trong những năm gần đây, người ta cố gắng sản xuất axit terephtalic đủ sạch và đem đa tụ trực tiếp với glycol.

Ở giai đoạn ester hoá lại, DMT được phản ứng với glycol tạo nên một hỗn hợp oligomer, thành phần chính là diglycolterephtalat (DGT); methanol được giải phóng.



Ở giai đoạn đa tụ sẽ giải phóng trở lại glycol



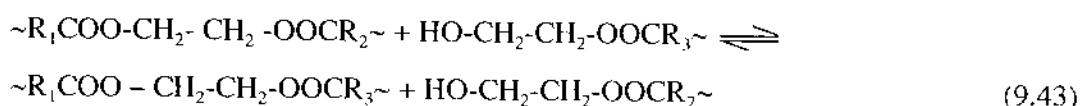
Cũng như đã trình bày ở phần trên, cần phải đạt được một độ chuyển hoá rất cao (phương trình 9.30 và 9.34) và cả hai loại nhóm chức phải được kết hợp nhau theo đúng đương lượng, khi tạo nên một độ trùng hợp P_n đủ lớn (tùy theo mục đích sử dụng khoảng 80 – 180).

Sự tương quan về đương lượng các nhóm chức được đảm bảo bằng cách trước hết cho dư etylen glycol (2,1- 2,2 mol/ mol DMT) và sau đó trong giai đoạn trùng ngưng chung cất để tách glycol ra. Để đạt được độ chuyển hoá cao, nhất thiết phải tránh hiện tượng khuấy trộn dọc trục, vì vậy để thiết bị sản xuất liên tục ở đây sử dụng thiết bị phản ứng kiểu *dây lý tưởng hoặc dây thiết bị khuấy lý tưởng ghép nối tiếp*.

Hình 9.14 trình bày sơ đồ công nghệ sản xuất polyetylen terephthalat. Glycol và DMT được đưa vào thiết bị thứ nhất trong dãy 4 thiết bị ghép nối tiếp. Không gian hơi của cả 4 thiết bị được kết nối với nhau. Metanol được giải phóng ra cùng với hơi glycol đi đến tháp chưng cất: metanol, nước,... lấy ở đỉnh tháp còn glycol đưa trở lại thiết bị phản ứng thứ nhất, làm cho cân bằng chuyển dịch hoàn toàn sang phía bên phải (phương trình phản ứng 9.41). Phản ứng ester hoá lại thường tiến hành dưới áp suất thường và $T = 150 - 200^\circ\text{C}$.

Quá trình đa tụ xảy ra trong 2 bậc. Bậc thứ nhất cũng là một dãy gồm 4 thiết bị kiểu khuấy ghép nối tiếp, làm việc dưới áp suất 2000 - 2670 Pa và $265 - 275^\circ\text{C}$. Glycol giải phóng ra được bơm đi ngưng tụ, tinh chế và sử dụng lại. Polymer tạo thành có độ trùng hợp $P_n = 20 - 35$ được bơm sang bậc đa tụ thứ hai. Đây là một thiết bị phản ứng nằm ngang có chia ngăn và trang bị một thiết bị gồm nhiều đĩa quay. Polymer chảy qua từng ngăn và được hệ thống đĩa quay nâng lên cao, rồi rơi trở lại xuống ngăn. Nhờ vậy mà glycol còn lại có đủ bề mặt bốc hơi. Áp suất làm việc của thiết bị khoảng 67 – 530 Pa và nhiệt độ $270 - 280^\circ\text{C}$. Polymer với độ trùng hợp khoảng 120 được tải ra ngoài nhờ vít tải và đem sử dụng.

Trong polymer nóng chảy luôn xảy ra phản ứng giữa các đại phân tử, kiểu:



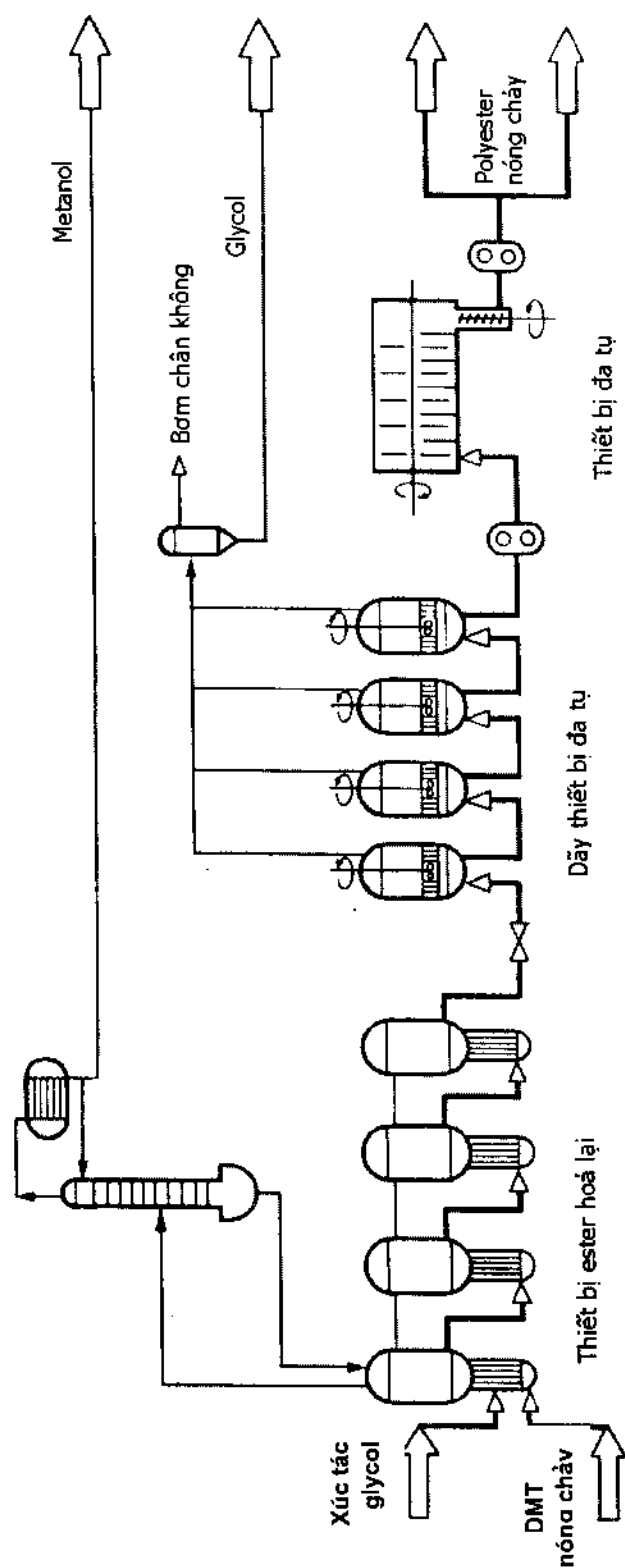
Nhờ có phản ứng này mà phân bố khối lượng phân tử của polymer nhanh chóng đồng nhất và luôn tương ứng theo phân bố Schulz- Flory.

V. PHƯƠNG PHÁP CÔNG NGHỆ TRÙNG HỢP DỊ THỂ

Trên đây đã trình bày về các phương pháp công nghệ tiến hành phản ứng polymer hoá đồng thể: trùng hợp khối hay trùng hợp dung dịch và kể cả đồng trùng hợp khối. Bên cạnh phương pháp công nghệ này còn các phương pháp trùng hợp dị thể, đó là trùng hợp huyền phù, trùng hợp nhũ tương; và được mô tả tóm tắt trong bảng 9.7. Các phương pháp trùng hợp (polymer hoá) dị thể được sinh ra trước hết là để khắc phục những khó khăn đã có trong kỹ thuật trùng hợp khối, chẳng hạn do độ nhớt của khối (hay dung dịch) polypolymer quá cao. Sau đó chúng được phát triển như những phương pháp công nghệ tiến hành phản ứng polymer hoá tạo nên những polymer phân tán cao. Đặc trưng kỹ thuật mang tính ứng dụng của phương pháp là những thông số bổ sung, chẳng hạn dạng hạt polymer, phân bố kích thước phân tử, độ lớn phân tử,...

Bảng 9.7: Phương pháp công nghệ polymer hoá dị thể

Phương pháp công nghệ (1)	Đặc trưng (2)	Ví dụ (3)
Trùng hợp dung dịch có phân tách	Polymer A hoà tan trong polymer B Phân tách pha trong polymer A và polymer B, cả 2 hoà tan trong monomer A	HIPS, ABS
Trùng hợp hạt (trùng hợp huyền phù)	Monomer và polymer không hoà tan trong nước a) Polymer tan trong monomer b) Polymer không tan trong monomer, chất khởi đầu tan trong monomer	PS, EPS, PMMA S-PVC
Trùng hợp nhũ tương	Monomer và polymer không tan trong nước, chất khởi đầu tan trong nước. a) Chất nhũ hoá dạng ion b) Phân tử keo	SBR, ABS, E-PVC, SAN PVA



Hình 9.14: Sơ đồ công nghệ sản xuất polyetylen terephthalat.

Bảng 9.8: Các ký hiệu polymer viết tắt

ABS	Acrylonitril – butadien Styren copolymer	PC	Poly carbonat
BR	Butadien ruber	PEI	Poly ether imid
EPS	Poly styren đàn hồi	PEO	Poly etylen oxyd
E-PVC	PVC trùng hợp nhũ tương	PET	Poly etylen terephtalat
HDPE	PE mật độ cao	PIB	Poly isobutylen
HIPS	Poly styren cứng	PMMA	Poly metylmetacrylat
LDPE	PE mật độ thấp	PP	Poly propylen
LLDPE	PE thẳng mật độ thấp	PS	Poly styren
PA6	Poly amid 6	PTFE	Poly tetrafloetylen
PA66	Poly amid 66	PUR	Polyuretan
PAA	Poly acrylic axit	PVAC	Poly vinyl acetat
PAN	Poly acrylonitril	PVAL	Poly vinyl alcohol
		PVC	Poly vinyl chlorua
		SBR	Styren butadien ruber
		S-PVC	PVC- trùng hợp huyền phù (trùng hợp hạt)

5.1. Trùng hợp dung dịch có phân tách

Khi sản xuất polystyren cứng (bền va đập) (HIPS) người ta hoà tan 5 – 10% polybutadien trong styren. Bấy giờ styren polymer hoá và ngay ở độ chuyển hoá thấp polystyren cũng tách ra trong 2 pha không trộn hợp: polybutadien trong styren và polystyren trong styren. Sau một chuyển pha, cuối cùng pha polybutadien phân tán nằm trong một khung polystyren.

5.2. Trùng hợp huyền phù

Phương pháp công nghệ trùng hợp huyền phù trong thực tế thường tiến hành gián đoạn. Người ta hoà tan chất khởi đầu dạng gốc vào monomer rồi phân tán monomer vào nước. Chất nhũ hoá thường dùng là những chất hữu cơ không tan trong nước, thường gọi là “chất keo bảo vệ” hoặc cũng có thể là những chất hữu cơ không tan trong nước nhưng phân tán rất tinh trong nước gọi là chất nhũ hoá. Về phương diện động học, ở trùng hợp huyền phù cũng không có gì đặc biệt, các giọt monomer sẽ polymer hoá theo các quy luật bình thường của phản ứng trùng hợp gốc. Người ta cũng gọi trùng hợp huyền phù là trùng hợp khối làm lạnh bằng nước.

Khi phân tán monomer vào nước ở dạng nhũ tương, trước hết xảy ra một cân bằng động giữa việc phân tán và kết hợp lại của các phần tử monomer thông qua khuấy trộn. Ở độ chuyển hoá càng thấp, phải sử dụng chất nhũ hoá càng nhiều, cân bằng được thiết lập và nhũ tương đồng nhất. Người ta cũng đã nghiên cứu sự phụ thuộc của đường kính phần tử L vào các thông số công nghệ của quá trình polymer hoá bằng phương pháp phân tích thứ nguyên

và cho thấy rằng, ngay ở độ chuyển hoá rất thấp cân bằng động nói trên cũng đã được thiết lập. Các thông số ảnh hưởng đến kích thước phần tử được tổng kết ở bảng 9.9 dưới đây.

Bảng 9.9: Các thông số công nghệ của quá trình trùng hợp huyền phù

Thông số	Thứ nguyên	Ký hiệu
Đường kính thiết bị	cm	D
Đường kính cánh khuấy	cm	d
Vận tốc khuấy	s ⁻¹	n
Tương quan pha	-	φ
Độ nhớt của pha nước	gcm ⁻¹ s ⁻¹	η _w
Độ nhớt của pha monomer	gcm ⁻¹ s ⁻¹	η _M
Khối lượng riêng của pha nước	gcm ⁻³	ρ _w
Khối lượng riêng của pha monomer	gcm ⁻³	ρ _M
Sức căng bề mặt	gs ⁻²	σ
Gia tốc trọng trường	ms ⁻²	g

$$\text{Và } L = f(D, d, n, \phi, \eta_w, \eta_M, \rho_w, \rho_M, \sigma, g)$$

nghĩa là tồn tại một hàm số của 11 đại lượng, trong đó chứa 3 thứ nguyên(cm, g và s). Theo định lý π về đồng dạng của Buckingham, các đại lượng này có thể sắp xếp vào 11- 3 = 8 chuẩn số và có phương trình chuẩn số:

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots \pi_8) \equiv 0 \quad (9.45)$$

và cũng đã chọn các chuẩn số như sau:

$$f\left(\frac{L}{D}, \frac{d}{D}, \phi, \frac{\eta_M}{\eta_w}, \frac{\rho_M}{\rho_w}, Re, Fr, We\right) = 0 \quad (9.46)$$

trong đó:

$$Re: \text{chuẩn số Reynold: } Re = \frac{D^2 \cdot n \cdot \rho_w}{\eta_w}$$

$$Fr: \text{Chuẩn số Froude: } Fr = \frac{Dn^2}{g}$$

$$We: \text{Chuẩn số Weber: } We = \frac{D^3 \cdot n^2 \cdot \rho_w}{\sigma} \quad (9.47)$$

Vì làm việc trong những thiết bị phản ứng tương tự nhau và nhiệt độ không đổi, cho nên $\frac{d}{D}$ và $\frac{\rho_M}{\rho_w}$ cũng không đổi, và vì L được xác lập ở ngay những độ chuyển hoá còn rất thấp cũng không cần thiết phải chú ý đến thay đổi độ nhớt của pha monomer η_M .

Hình 9.15 trình bày các kết quả thực nghiệm khi thay đổi tốc độ khuấy n và đường kính cánh khuấy d, sự thay đổi đó đủ thoả mãn với phương trình:

$$\log L = a - 0,8 \log d - 1,5 \log n \quad (9.48)$$

Trong đó a là hằng số. Đồng thời với các phép đo khi thay đổi nồng độ chất nhũ hoá (thay đổi η_w và σ) và với những quan hệ về pha Φ khác nhau ta có phương trình chuẩn số:

$$\frac{L}{D} = A. Re^{0,5} . Fr^{-0,1} . We^{-0,9} \left(\frac{\eta_M}{\eta_w} \right)^{0,1} . \phi^0 \quad (9.49)$$

Rõ ràng tương quan về pha hoàn toàn không gây nên ảnh hưởng gì, cũng vì là khuấy trộn rất mạnh, và cũng có thể bỏ qua ảnh hưởng của trọng lực thông qua chuẩn số Froude, ta có kết quả đơn giản hơn:

$$\frac{L}{D} = A. Re^{0,5} . We^{1,0} \left(\frac{\eta_M}{\eta_w} \right)^{0,1} \quad (9.50)$$

Các phương trình chuẩn số như (9.49), (9.50) về nguyên tắc có thể vận dụng để mở rộng quy mô sản xuất và không cần thiết phải cần đến những giải thích, chứng minh khác, bởi vì L/D không đổi chỉ khi tất cả các chuẩn số ở vế phải của phương trình không thay đổi khi mở rộng quy mô. Khi vận dụng cho các chất luôn gần như nhau, nghĩa là sự thay đổi ρ , η và σ là không đáng kể, thì theo (9.47) là không thể. Trong thực tế, khi đó người ta không quan tâm đến tính không thay đổi của tỷ số L/D, mà là người ta muốn tìm một phối liệu sao cho kích thước hạt L là không thay đổi. Để làm điều đó bài toán thiết kế quay trở lại phương trình (9.48). Dùng chỉ số M cho mô hình, và chỉ số G cho tiến hành quá trình ở quy mô lớn công nghiệp phải có $L_M = L_G$. Từ phương trình (9.48) ta có:

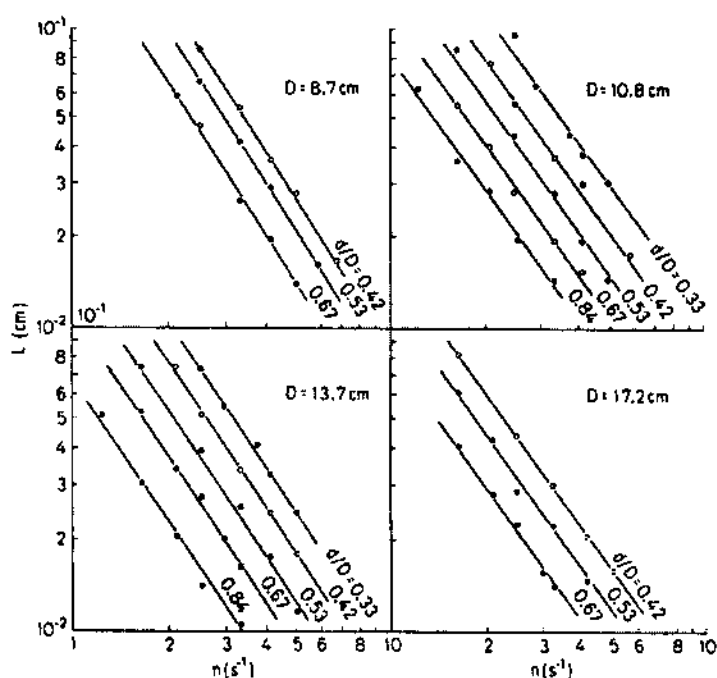
$$-0,8 \log d_G - 1,5 \log n_G = -0,8 \log d_M - 1,5 \log n_M$$

$$\text{và} \quad n_G = n_M \cdot \left(\frac{d_M}{d_G} \right)^{\frac{0,8}{1,5}} \approx n_M \cdot \left(\frac{d_M}{d_G} \right)^{0,5} \quad (9.51)$$

Ở một quy mô mở rộng với chẳng hạn $d_G/d_M = 25$, tỷ lệ mở rộng đó tương quan với thiết bị phản ứng với thể tích tăng lên $25^3 = 15600$, và từ phương trình trên ta có:

$$n_G = n_M \left(\frac{1}{25} \right)^{0,5} = \frac{1}{5} n_M$$

Nghĩa là vận tốc khuấy phải giảm đáng kể.



Hình 9.15: Kích thước phân tử trung bình L phụ thuộc vào vận tốc khuấy n với tỷ số d/D như là tham số và cho 4 giá trị D khác nhau.

5.3. Trùng hợp nhũ tương

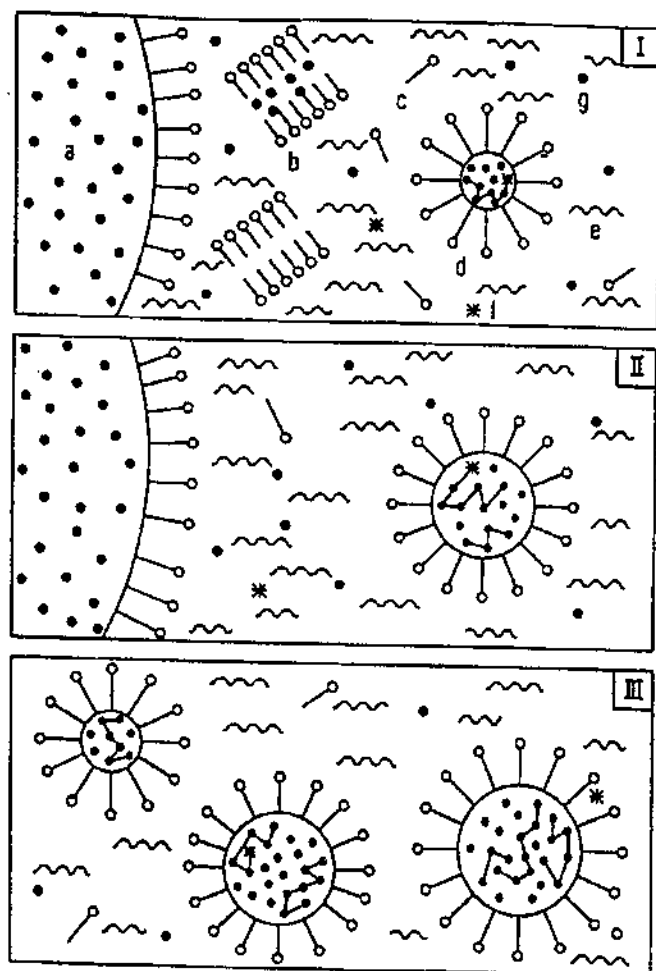
Ở phương pháp công nghệ này, monomer cũng được nhũ tương hoá trong môi trường nước, ở đây có mặt chất khởi đầu tan trong nước và chất nhũ hoá thường là dạng ion. Khác với trùng hợp huyền phù, các phân tử polymer tạo thành có kích thước rất bé chỉ khoảng 10^{-4} lần so với giọt monomer được phân tán ban đầu. Chất nhũ hoá phải có nồng độ cao hơn nồng độ tới hạn của các micelle và tạo nên những micelle trong đó “hoà tan” các monomer. Hình 9.16 mô tả sơ đồ hình thành các micelle.

Các gốc tạo thành từ các chất khởi đầu (chẳng hạn per sulfat kali $K_2S_2O_8$) sẽ đi vào trong các micelle và ở đó khởi đầu cho phản ứng trùng hợp các monomer đã “cùng hoà tan” vào micelle đó. Các phân tử polymer được hình thành từ các micel đó. Monomer được “cung cấp” liên tục vào micelle, các phân tử polymer trong micelle được lớn lên do kết hợp với các monomer. Bề mặt tiếp xúc trong hệ thống tăng lên, các phân tử chất nhũ hoá được hấp phụ lên bề mặt càng nhiều làm cho nồng độ của chất nhũ hoá có thể giảm xuống đến dưới nồng độ micelle trong pha nước, làm cho micelle biến mất và giai đoạn (I) hình thành phân tử kết thúc. ở giai đoạn (II) tiếp theo các phân tử polymer đã có lớn lên tiếp tục cho đến khi tất cả các giọt monomer không còn nữa. Trong pha (III) sẽ tiến hành polymer hoá các phân tử monomer còn sót lại trong phân tử polymer.

Trên cơ sở lý thuyết này nhiều tác giả đã phát triển một lý thuyết động học mới và đã được kiểm định thực nghiệm bằng những monomer gần như không hoà tan trong nước như

styren, butadien. Đối với những monomer hoà tan mạnh trong nước như vinyl acetat hoặc các ester của axit acrylic, các phân tử polymer cũng có thể hình thành trực tiếp trong pha nước mà không cần có mặt các micelle. Trong khuôn khổ của giáo trình, ở đây cũng không thể đề cập đến những nét đặc biệt về động học và cả những đặc thù của quá trình.

Trùng hợp nhũ tương là một phương pháp công nghệ trùng hợp đa năng có thể trùng hợp gián đoạn, bán liên tục hoặc trùng hợp liên tục nhiều loại monomer. Đặc biệt là cao su tổng hợp styren – butadien.



Hình 9.16:
Sơ đồ trùng hợp nhũ tương.

- I. Giai đoạn hình thành phân tử;
 - II. Giai đoạn phát triển mạnh;
 - III. Giai đoạn "nghèo", "kiệt";
- a. Giọt monomer;
b. Micell;
c. Phân tử chất nhũ hoá;
d. Phân tử polymer;
e. Nước;
f. Gốc;
g. Phân tử monomer.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics
New York: McGraw – Hill Book Company 1981.
2. E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig
Technische Chemie
Springer – Verlag Berlin . Heidelberg 1995
3. O. Levenspiel
Chemical Reaction Engineering
John Wiley & Sons, Inc. NY. 1999
4. Hiroo Tominaga, Masakazu Tamaki
Chemical Reaction and Reactor design
John Willey & Sons Chichester, NY. Weinheim 1997
5. D. A. Frank – Kamenskij
Mass – i Teploperedatcha v Chimitsheskoi Kinetike
Moscow – Chimija 1969 (Russ.)
6. G. F. Froment, K.B. Bischoff
Chemical Reactor Analysis and Design
John Willey & Sons N.Y. Chichester. Brisbane. Toronto. Singapore 1990
7. P. Trambouze, H. van Landeghem, J.P. Wauquier
Chemical Reactor
Gulf publishing Company. Book division Houston. London. Paris. Tokyo 1998.

THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC

(NGHIÊN CỨU, TÍNH TOÁN VÀ THIẾT KẾ)

TẬP 2

Tác giả: PGS., TS. MAI XUÂN KỲ

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Biên tập và sửa bài:

Trình bày bìa:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

QUANG NGỌC

TRIỆU THẾ HÙNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 800 cuốn, khổ 19 x 27, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc.
Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/100.2-06/KHKT-5/10/2006.
In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2006.

2 0 6 3 5 4



Giá: 38.000đ